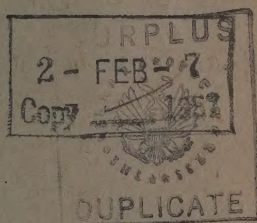


АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

50159

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXX



11

ВЫПУСК

НОЯБРЬ

1956



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ,
Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ,
Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН,
К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ
Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

УДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ ДЛЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

С. Д. Громаков

Расчет свойств тройных систем, изображаемых в треугольной диаграмме состава [1], основан на количественном выражении принципа непрерывности. Как и для тройных взаимных систем [2], принцип расчета связан с образованием поверхностей переноса [3] на основании кривых, выражающих свойства двойных систем.

Поверхность переноса возникает в результате параллельного перенесения одной кривой вдоль другой. В случае прямоугольной пространственной системы координат (рис. 1) такая поверхность образуется перенесением кривой T_2T_3 вдоль кривой T_3T_1 или перенесением кривой T_3T_1 вдоль кривой T_2T_3 . Переносимая кривая называется образующей кривой поверхности переноса. Кривая, по которой переносится образующая, называется направляющей кривой поверхности переноса.

Для определения положения кривых в пространстве каждая из них задается двумя уравнениями. Поверхность переноса есть одна и та же, независимо от выбора кривых в качестве образующей и направляющей поверхности. В данной работе будут рассмотрены методы расчета свойств тройных систем, представленных одним ем (поверхностью). В частности, ликвидная тройная система для такого случая

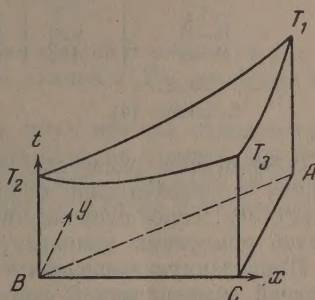


Рис. 1

может быть представлен одним полем — поверхностью кристаллизации. На основе анализа экспериментальных данных по тройным системам пришли к заключению, что если отношение (зависимость) между тройными системами строго определяется по закону поверхности переноса, то изменение свойства в данной тройной системе зависит от свойств двойных систем, кривые которых приняты за образующую и направляющую поверхности переноса. Именно, если кривые ликвидуса двойных систем представить в прямоугольной системе пространственных координат началом в точке В (рис. 1) и выразить каждую из них уравнениями:

$$T_2T_3 \begin{cases} t = \varphi(x), \\ y = 0 \end{cases}, \text{ и } T_3T_1 \begin{cases} t = \sigma(y), \\ x = 1, \end{cases} \quad (1)$$

образованная ими поверхность переноса будет

$$t = F(x, y) \equiv \varphi(x) + \sigma(y) - T_3. \quad (2)$$

Плоскостью $T_2 - T_1 - A - B$ получим кривую T_2T_1 , которая отвечает свойствам третьей двойной системы ($B - A$):

$$T_2T_1 \begin{cases} t = \varphi(x) + \sigma(y) - T_3, \\ y = x. \end{cases} \quad (3)$$

В какой мере выполняется соотношение между двойными системам уравнениям (2), (3), легко установить, пользуясь только численными значениями данных для двойных систем.

Для иллюстрации произведены расчеты на двойных системах П — К — Б и П — Б, где К — камфора, Б — борнеол, П — пиненгидрид. Экспериментальные данные для двойных систем [4] приведены в табл. 1. Исходя из экспериментальных данных двух двойных систем (К — К — Б), расчетные данные для третьей двойной системы (П — Б) вычислены следующим образом.

К числу, стоящему в первом столбце, прибавляем число, стоящее во второй строке того же столбца, а затем от полученной суммы отнимем цифру 178 (температуру плавления камфоры — T_3) и получаем число, стоящее в четвертой строке того же столбца.

Таблица 1

Двойные системы	Молярные доли второго компонента системы					
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
П—К	123	128,2	135,8	147,2	159,9	178
К—Б	178	183,0	188,7	194,3	200,0	207
— T_3	—178	—178	—178	—178	—178	—178
П—Б	123	133,2	146,5	163,5	181,9	207
П—Б*	123	132,5	147,0	163,9	182,0	207

* Данные [4].

Сопоставляя расчетные и опытные данные двойной системы П — Б, видим, что расхождение между этими данными незначительно и не превышает 0,5%. Такое расхождение практически находится в пределах погрешностей измерения температуры.

Приведенную выше схему расчета (табл. 1) обозначим при помощи следующей символической формулы:

$$[T_2T_3] + [T_3T_1] - T_3 = [T_2T_1].$$

Здесь $[T_2T_3]$ означает данные температур ликвидуса для системы П — К, $[T_3T_1]$ — для системы К — Б, T_3 — температура плавления К. $[T_2T_1]$ — результат расчета данных для системы П — Б.

Анализируя двойные системы, входящие в тройную, на основании соотношения (4) трудно определить, какие из систем следует взять за исходные, чтобы получить поверхность переноса (2). Ввиду этого в начале работы координат следует поочередно ставить каждый из компонентов таким образом, проверить следующие соотношения между двойными системами:

$$[T_1T_2] + [T_2T_3] - T_2 = [T_1T_3],$$

$$[T_3T_1] + [T_1T_2] - T_1 = [T_3T_2].$$

В большинстве случаев соотношение (4) — (6) выполняется лишь приближенно. В связи с этим мы и поставили перед собой задачу ввести поправку в правую часть уравнения (2) с таким расчетом, чтобы получить полное совпадение расчетных и опытных данных со стороны третьей двойной системы (Б — А, рис. 1).

Принцип введения поправки аналогичен тому, который нами приведен для тройных взаимных систем [2], именно, находим условие, по которому же самую поверхность переноса (2) можно получить с участием в трех кривых T_2T_3 , T_3T_1 , T_1T_2 , а затем, используя «форму» этой зависи-

место кривой T_1T_2 берем кривую $T_1^*T_2^*$, отвечающую экспериментальным данным.

Известно, что такая поверхность возникает (рис. 2) при переносе кривой T_1T_2 , в плоскостях, параллельных к плоскости $T_2 - T_1 - B$, по кривым T_2T_3 и T_3T_1 .

Условие такого перемещения кривой T_1T_2 можно сформулировать и поверхность переноса (2) можно получить в результате линейной комбинации двух поверхностей, образованных особым перенесением кривой

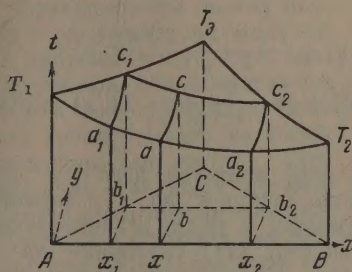


Рис. 2

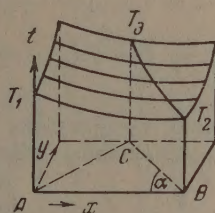


Рис. 3

T_2 по кривым T_2T_3 и T_3T_1 . Такое перенесение кривой показано на рис. 3. Кривая T_1T_2 , перемещаясь по направляющей кривой T_2T_3 , все время измещает положение (место) касания.

Если по уравнению (2) «момент» касания двух кривых определяется постоянным значением T_3 (рис. 1), то «момент» касания кривых, представленных на рис. 3, определяется сложной функцией. Так, если выразить кривые T_1T_2 и T_2T_3 относительно начала координат в точке А следующими уравнениями:

$$T_1T_2 \begin{cases} t = \phi(x) \\ y = 0 \end{cases} \text{ и } T_2T_3 \begin{cases} t = \tau(y), \\ x_2 = 1 - y/2, \end{cases} \quad (7)$$

уравнение поверхности будет

$$t = \lambda(x, y) \equiv \phi(x) + \tau(y) - \phi(1 - y/2). \quad (8)$$

Аналогично записывается уравнение второй поверхности с той лишь разницей, что «момент» касания кривых определяется при $x_1 = y/2$. Значение x_2 показано на рис. 2 и 4.

Полученные таким способом две поверхности берутся в линейной комбинации в барицентрических координатах, относительно сечений при постоянном значении y в концентрационном треугольнике состава, как это показано на рис. 2 в сечении b_1b_2 . Поскольку выражение концентрации в равностороннем треугольнике является удобным и общепринятым, введение поправки будем производить непосредственно для данного треугольника. Из рис. 4 видно, что для равностороннего треугольника можно найти функции «момента» касания кривых, а также линейное соотношение осителен сечений при постоянном значении y . В дальнейшем условимся пользоваться рис. 2, как отвечающем равностороннему треугольнику состава.

Положение в пространстве трех кривых ликвидуса определяется уравнениями:

$$T_1T_2 \begin{cases} t = \phi(x), \\ y = 0, \end{cases} \quad T_2T_3 \begin{cases} t = \tau(y) \\ y = 2(1 - x) \end{cases} \text{ и } T_2T_3 \begin{cases} t = \sigma(y), \\ y = 2x. \end{cases} \quad (9)$$

Уравнение поверхности, образованное аналогично поверхности (8), с участием кривых T_1T_2 и T_1T_3 будет

$$t = \lambda_1(x, y) \equiv \psi(x) + \tau(y) - \psi(1 - y/2);$$

с участием кривых T_1T_2 и T_1T_3

$$t = \lambda_2(x, y) \equiv \psi(x) + \sigma(y) - \psi(y/2).$$

Комбинируя линейно функции (10) и (11), получим искомое уравнение с поправкой

$$t = \theta(x, y) \equiv \frac{x - y/2}{1 - y} \lambda_1(x, y) + \frac{1 - x - y/2}{1 - y} \lambda_2(x, y) = \\ = \psi(x) + \frac{x - y/2}{1 - y} [\tau(y) - \psi(1 - y/2)] + \frac{1 - x - y/2}{1 - y} [\sigma(y) - \psi(y/2)]$$

Уравнение поверхности свойства (12) является довольно сложным. Кроме того, линейное комбинирование функций по x в барицентрических координатах, а также возникновение поверхностей (10), (11) указывают на то,

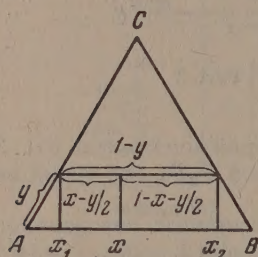


Рис. 4

данные в концентрационном треугольнике выжжены в неодинаковых координатах, именно, y в косоугольной, т. е. стороны AC и BC (рис. 4) приняты за координатные оси, а по x в прямоугольной системе координат. Такая система координат наглядно показана на рис. Расчет поверхности свойства тройной системы по данным для двойных систем при помощи уравнения (12) можно производить на основных числовых значениях свойства в двойных системах. Это удобно производить при сечениях, вечающих постоянному значению y . Как показано на рис. 3 и 4, сечения $b_1 - b_2 - c_1 - c_2$, например при $y = k$, некоторые функции принимают постоянное значение, именно:

$$\psi(x_2) = \psi(1 - k/2) = a_2, \quad \tau(y) = \tau(k) = c_2, \\ \psi(x_1) = \psi(k/2) = a_1, \quad \sigma(y) = \sigma(k) = c_1.$$

Таким образом, уравнение (12) с учетом (13) будет

$$t = \theta(x, k) \equiv \psi(x) + \frac{x - k/2}{1 - k} [c_2 - a_2] + \frac{1 - x - k/2}{1 - k} [c_1 - a_1].$$

Из уравнений (12) и (14) видно, что при $y = \text{const}$ поправочные члены $\psi(x)$ являются линейно зависимыми от x . Эти коэффициенты можно находить так (рис. 2):

$$nx_1 + m = c_1 - a_1, \quad nx_2 + m = c_2 - a_2; \\ n = \frac{(c_2 - a_2) - (c_1 - a_1)}{x_2 - x_1} \quad \text{и} \quad m = (c_1 - a_1) - nx_1.$$

Значение свойства для состава b будет

$$t = \psi(x) + nx + m.$$

Прежде чем рассмотреть примеры расчета свойств тройных систем данным для двойных систем, для отдельных точек состава укажем на моменты, установленных нами эмпирически и которыми необходимо руководствоваться при вычислениях.

Расчет при помощи уравнения (12) дает хорошее согласие с экспериментальными данными в том случае, если расчетные данные третьей

и по одному из соотношений (4) — (6) отличаются от опытных более 5%. В этом случае любую из кривых можно принимать за образующую поверхности свойства, и при этом не наблюдается больших расхождений между опытными и расчетными данными. Как правило, это расхождение не более 1%. Если разница между расчетными и опытными данными для всех трех соотношений (4) — (6) примерно одинакова, то лучшее совпадение с экспериментальными данными для тройной системы — среднее значение всех расчетов, как указано, например, в табл. 6. В большинстве случаев при анализе двойных систем по соотношениям (4) — (6) расхождение между расчетными и опытными данными для двойной системы получается значительно больше 5%, а иногда достигает 10 и более процентов. Кроме того, расхождение является «равномерным» по составу. Так, например, для отдельных составов наблюдается практически совпадение расчетных и опытных данных, тогда как для других составов такое расхождение довольно большое. В этом случае расхождение между расчетными и опытными данными для тройной системы тоже является «неравномерным» и, в свою очередь, зависит от выбора образующей двойной системы.

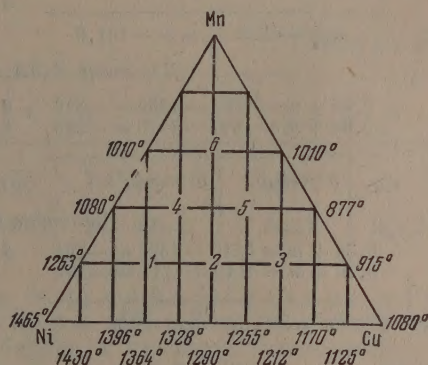


Рис. 5

Интересен следующий факт. Если для одних и тех же составов в тройной системе произвести расчет свойства одновременно по трем образующим кривым (двойным системам), то среди этих значений всегда имеются такие, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако нами точно не установлено, какие расчетные данные и почему следует считать за достоверные.

Если у одной из двойных систем свойство выражено прямолинейной или приближенно прямолинейной зависимостью, то расчетные и опытные данные всегда находятся в удовлетворительном согласии при условии, что ямая взята за образующую поверхности свойства. При этом аддитивность свойства не зависит от способа выражения концентрации. Для данного случая расхождение между расчетными и опытными данными не превышает 2—3%.

Если по всем трем соотношениям (4) — (6) наблюдается сравнительно большое расхождение расчетных и опытных данных, то за образующую берется та система, «разности» которой будут одного знака и при графическом обобщении дают плавную, монотонную кривую. Указанные замечания с очевидностью говорят о необходимости дальнейшей разработки предложенного метода расчета.

Приведем отдельные примеры расчета свойств тройных систем по данным для двойных систем. Как правило, данные для двойных систем берутся непосредственно с диаграмм тройных систем, т. е. такие данные, которые являются графически обобщенными в тройной системе.

Для всех тройных систем расчет производился по шести точкам состава (как это приведено на рис. 5), занумерованных относительно двойной системы, лежащей в основании треугольника. Фигуративные точки состава, расположенные указанным способом, равномерно распределяются по всему концентрационному треугольнику, и их координаты по x и y равны 0,2 единицам.

Ликвидус тройной системы Ni — Cu — Mn [5]. Температуры ликвидуса двойных систем приведены на рис. 5. Состав, выра-

женный в весовых процентах, нами переведен в доли от единицы. Ликвидус системы Ni — Cu как приближенно прямолинейный принят за разную поверхность ликвидуса. На основании соотношений (16) ниже приведен расчет для всех шести точек состава. Цифры в скобках указывают координаты точек.

Для точек 1 (0,3; 0,2), 2 (0,5; 0,2), 3 (0,7; 0,2)

$$\begin{array}{ll} 0,1n + m = 1263 - 1430 = -167 & 1 = 1364 - 0,3 \cdot 53,8 - 161,6 = 1186,2 \\ 0,9n + m = 915 - 1125 = -210 & 2 = 1290 - 0,5 \cdot 53,8 - 161,6 = 1101,5 \\ & 3 = 1212 - 0,7 \cdot 53,8 - 161,6 = 1012,7 \end{array}$$

$$n = -53,8 \quad m = -161,6$$

Для точек 4 (0,4; 0,4), 5 (0,6; 0,4)

$$\begin{array}{ll} 0,2n + m = 1080 - 1396 = -316 & 4 = 1328 + 0,4 \cdot 38,3 - 323,7 = 1019,6 \\ 0,8n + m = 877 - 1170 = -293 & 5 = 1255 + 0,6 \cdot 38,3 - 323,7 = 954,2 \end{array}$$

$$n = 38,3 \quad m = -323,7$$

Для точки 6 (0,5; 0,6)

$$\begin{array}{ll} 0,3n + m = 1010 - 1364 = -354 & 6 = 1290 + 0,5 \cdot 380 - 468 = 1012 \\ 0,7n + m = 1010 - 1212 = -202 & \end{array}$$

$$n = 380 \quad m = -468$$

На диаграмме рис. 6 дано сопоставление опытных и расчетных данных. Здесь сплошными кривыми изотерм представлены опытные данные, пунктиром — расчетные; расчетные и опытные значения находятся в удовлетворительном согласии. Очень важно, что расчетная поверхность ликвидуса симбатна экспериментальной. Это с несомненностью указывает на то обстоятельство, что приближенный метод расчета правильно отображает происходящий процесс в системе.

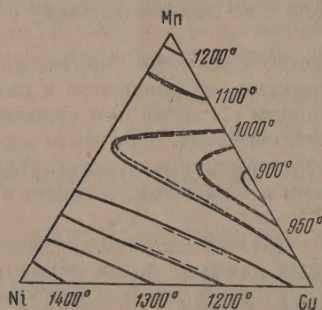


Рис. 6

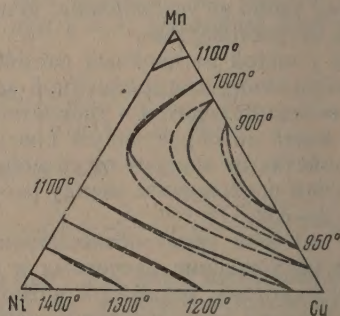


Рис. 7

Солидус тройной системы Ni — Cu — Mn [5]. В табл. 3 приведены температуры солидуса двойных систем, в табл. 3 — опытные и расчетные данные для шести точек состава. За образующую принята система Ni — Cu.

Диаграмма солидуса представлена на рис. 7. Расчетные данные вполне аналогичны ликвидусу этой же системы.

Удельное электрическое сопротивление тройной системы Ni — Cu — Mn [11, стр. 655]. Эта система изучена неполностью (рис. 8), поэтому для некоторых составов данные получены графической интерполяцией.

Расчетные данные представлены пунктирными линиями на рис. 9.

Таблица 2

Варные системы	Бесовые проценты второго компонента										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
— Cu	1465	1425	1378	1335	1285	1247	1207	1170	1135	1104	1080
— Mn	1080	970	900	865	875	875	885	920	990	1100	1250
— Mn	1465	1340	1240	1150	1065	1005	1005	1025	1075	1145	1250

Таблица 3

Точки	1	2	3	4	5	6
Исчисленные	1180	1100	1020	1025	950	970
Опытные	1135,3	1052,5	970,7	986,4	922,7	944,5

Общее давление пара в тройной системе этан — 1,2-дихлорэтан — бензол [6]. Данные двойной системы бензол — дихлорэтан очень близки к линейной зависимости, а потому приняты за образующую поверхности свойства. Расчетные и опытные данные для шести точек состава представлены в табл. 4. Первыми даны значения, относящиеся к характеристике поверхности жидкости при температурах соответственно 40, 50 и 60° С, а затем поверхности пара для тех же температур. Опытные значения для указанных составов получены аналитической интерполяцией.

Таблица 4

Точки	1	2	3	4	5	6
40°С						
Исчисленные	224,3	232,8	241	231,5	241,9	231,1
Опытные	222	230	239,5	228,5	239,5	228,5
50°С						
Исчисленные	342,5	354,5	366,4	355,1	371,2	356,7
Опытные	340,5	353	363,7	353,4	368	354
60°С						
Исчисленные	505,3	523	539	525,6	547,5	530,7
Опытные	500,5	516,4	534	525,5	546,5	528
40°С						
Исчисленные	193,7	203,5	213	229,7	237,9	193,2
Опытные	194	203,8	215	228	236	192
50°С						
Исчисленные	294,2	304,6	315	351	366,8	314,6
Опытные	290	306,3	313,7	352	366	314,6
60°С						
Исчисленные	418	434,7	451	511,9	538,5	486,7
Опытные	416	430	445	505	537	488

Температуры кипения и конденсации тройной системы бензол — толуол — м-ксилол — при давлении 760 мм (11, стр. 710).

В табл. 5 приведены температуры кипения двойных систем и «разности» между опытными и расчетными данными для третьей двойной системы, рассчитанные по соотношениям (4) — (6).

Таблица

Двойные системы	Молекулярные проценты второго компонента					
	0	20	40	60	80	100
Ксилол — толуол	140	130,5	124	118,5	114	110
Толуол — бензол	110	103	96,5	89,5	84	80
Ксилол — бензол	140	133	124,5	115	103	80
«Разности»						
Ксилол — толуол	0	6,5	10	13	12	10
Толуол — бензол	0	4	7,5	9,5	9,5	10
Ксилол — бензол	0	-5,5	-14	-16,5	-15	-10

Как видно из данных табл. 5, «разности» для всех трех систем примерно одинаковы. В этом случае любую из систем можно брать за образующую поверхности свойства. Однако предпочтительно пользоваться средним значением трех расчетов. Это очевидно из данных табл. 6.

Точки состава занумерованы относительно системы бензол — толуол.

Таблица

Двойная система, принятая за образующую поверхности свойства	1	2	3	4	5	6
Бензол — толуол	91,6	98,7	106,3	101,6	110,3	114,6
Толуол — ксилол	91,5	98,5	105,1	101,5	108,4	111,5
Ксилол — бензол	92,5	98,8	106,2	102,0	110,6	114,6
Среднее значение	91,9	98,7	105,9	101,7	109,8	113,6
Опытные данные	92,0	99,2	106,0	101,3	109,0	111,5

Вполне аналогичные данные нами получены по температурам конденсации для этой же системы.

Удельный вес, вязкость, поверхностное натяжение тройной системы этанол — глицерин — вода. Эта система изучена нами совместно с М. Ф. Михайловой. Выбрана для изучения система характерна в том отношении, что разность свойств компонентов очень большая. Важно было проверить, в каком мере будут пригодны расчеты и при очень большой разнице в свойствах компонентов.

Для изучения системы применялся глицерин марки «медицинский этиловый спирт — ректификат». Измерение производилось в термостате при температуре $25 \pm 0,15^\circ \text{C}$. Концентрации выражены в объемных процентах. Удельный вес определялся в пикнометре емкостью около 10 мл. Поверхностное натяжение по методу П. А. Ребиндера, вязкость — в вискозиметре Оствальда. Вязкость рассчитывалась по отношению к воде при 25°C .

Экспериментальные и расчетные (в скобках) данные представлены в табл. 7 и на рис. 10—12. Штриховые кривые отвечают расчетным данным. При расчетах в качестве образующей поверхности свойства брались:

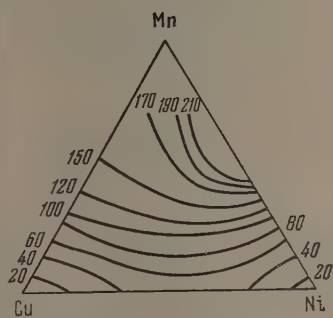


Рис. 8

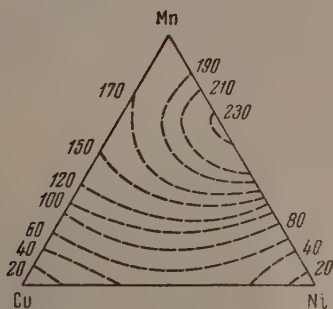


Рис. 9

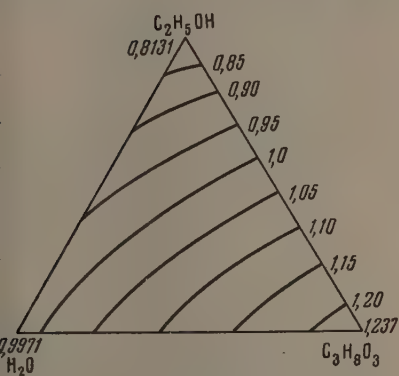


Рис. 10

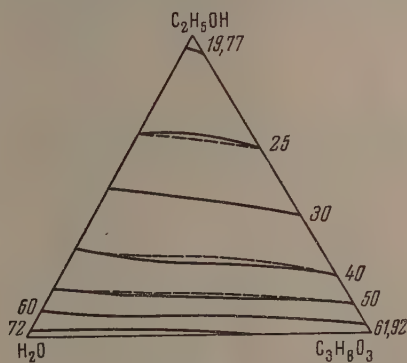


Рис. 11

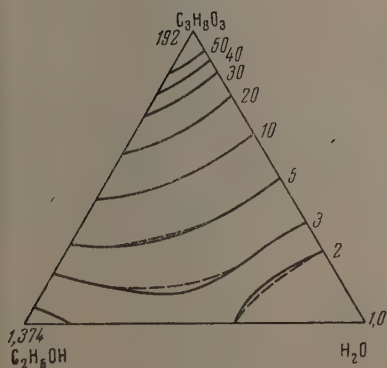


Рис. 12

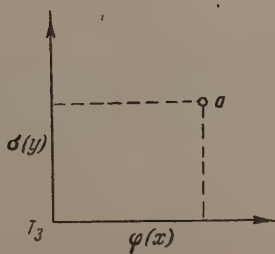


Рис. 13

удельного веса и поверхностного натяжения система вода — глицерин для вязкости — спирт — вода.

Наибольшее расхождение между расчетными и опытными данными имеет место для точки состава: 20% спирта, 20% глицерина и 60% вода. Это расхождение достигает почти 20%, однако это расхождение по сравнению с вязкостью глицерина не превышает 0,25%.

Таблица 7

Объемные проценты			Удельный вес	Поверхностное натяжение	Вязкость
Спирт	Глицерин	Вода			
20	20	60	1,0258 (1,0232)	42,96 (44,70)	2,058 (2,512)
20	40	40	1,0759 (1,0734)	42,27 (43,55)	5,520 (5,496)
20	60	20	1,1212 (1,1174)	40,91 (41,82)	15,648 (15,742)
40	20	40	0,9930 (0,9965)	31,64 (32,70)	3,755 (3,320)
40	40	20	1,0408 (1,0403)	30,08 (32,45)	7,494 (7,408)
60	20	20	0,9565 (0,9576)	25,36 (24,34)	3,838 (3,553)
0	0	100	0,9971	72,0	1,000
20	0	80	0,9744	45,68	1,286
40	0	60	0,9475	33,0	2,068
60	0	40	0,9137	24,0	2,238
80	0	20	0,8694	22,01	2,019
100	0	0	0,8131	19,77	1,374
80	20	0	0,9061	22,91	3,396
60	40	0	0,9952	24,68	8,931
40	60	0	0,0802	29,73	23,33
20	80	0	1,1619	38,18	48,20
0	100	0	1,2373	61,92	192,01
0	80	20	1,1893	64,64	22,10
0	60	40	1,1468	68,19	7,555
0	40	60	1,0994	69,26	2,971
0	20	80	1,0468	70,37	1,594

На рис. 10 представлена диаграмма изученной нами системы, по удельному весу, на рис. 11 — по вязкости, на рис. 12 — по поверхностному натяжению. По удельному весу расчетные данные на рис. 10 не показаны, поскольку в таком масштабе кривые практически совпадают с экспериментальными данными.

Считаем необходимым сделать некоторые замечания относительно формулы (2) лежащей в основе предлагаемого метода расчета свойств тройных простых и взаимных систем по опытным данным для двойных систем.

На основании формулы (2) — уравнения поверхности переноса, можно прийти к заключению, что здесь имеет место приближенный закон «относительности (независимости)» свойств смесей, т. е. что свойства смесей, определяемые двумя компонентами, не зависят от присутствия третьего компонента, а лишь от относительного содержания этих компонентов.

Исходя из такой формулировки закона, задача заключается в том, чтобы найти математическое выражение этого закона по заданной зависимости изучаемого свойства U от относительного состава бинарных смесей.

Определить значение свойства в точке a (рис. 13), по заданным значениям функций $\varphi(x)$ и $\sigma(y)$, можно следующим образом. Закон изменения функции при постоянном значении y равен производной $\varphi'(x)$, именно:

$$\frac{\partial U(x, y)}{\partial x} = f(x) = \varphi'(x) \quad (17)$$

Интегрируя получим

$$U(x, y) = \int_0^x f(x) dx + c_1(y) = \varphi(x) + c_1(y). \quad (18)$$

Константу интегрирования находим при значении $x = 0$

$$\varphi(0) + c_1 y = \sigma(y). \quad (19)$$

жения в (18) значение постоянной $c_1(y)$ через (19) и учитывая, что $\varphi(0) = \sigma(0) = T_3$ (с. 13), получим уравнение (2).

К выводу той же формулы (2) придем, если закон изменения функции будем рассматривать при постоянном значении x , т. е. будем рассматривать функцию $\sigma(y)$ в качестве образующей кривой поверхности переноса, именно:

$$\frac{\partial U(x, y)}{\partial y} = g(y) = \sigma'(y) \quad (20)$$

После интегрирования получим:

$$U(x, y) = \int_0^y g(y) dy + c_2(x) = \sigma'(y) + c_2(x) \quad (21)$$

Константа интегрирования определяется при $y = 0$

$$\sigma(0) + c_2(x) = \varphi(x). \quad (22)$$

Далее, заменяя в (21) $c_2(x)$ на значение в (22) и учитывая, что $\sigma(0) = \varphi(0) = T_3$, получим ту же формулу (2).

Представленный вывод формулы (2) двумя способами, а именно, по (17) — (19) (20) — (22), с очевидностью указывает на то, что поверхность переноса получается одной и той же независимо от того, какая из функций (кривых) принята за образующую направляющую поверхности переноса.

ВЫВОДЫ

1. В результате анализа экспериментальных данных по тройным системам найдены эмпирические уравнения, позволяющие производить расчет свойств тройных систем по опытным данным для двойных систем. Определены некоторые условия, ограничивающие применение данного метода.

2. Предложенный метод расчета является универсальным и в равной мере пригоден для приближенного расчета как термодинамических, так и нетермодинамических свойств тройных систем. Метод нуждается в дальнейшей его разработке.

3. На основании предложенных уравнений разработан быстрый и рациональный метод расчета свойств тройных систем по численным значениям свойств для двойных систем, применительно к отдельным точкам состава.

Казанский государственный
университет

Поступила
14. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

- В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 543.
С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 28, 1257, 1954.
А. П. Норден, Дифференциальная геометрия, Учпедгиз, 1948, стр. 164.
Техн. энци. Справочник, т. 6, 280—281, 1931.
Техн. энци. Справочник, т. 2, 205, 1929.
В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 719, 1952.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ. II

Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская

Работами Л. И. Каштанова и И. В. Казанской [1], Каштанова и Лукьянова [2] установлено влияние полярности ингибиторов на эффективность их ингибирующего действия: с увеличением полярности возрастает активность ингибитора.

Представлялось интересным исследовать совместное действие двух различных ингибиторов, принадлежащих к различным классам органических соединений.

Для этой цели были взяты фенол и анилин, поскольку они обладают молекулярными размерами одного порядка (длина молекулы C_6H_5OH —

$6,58\text{\AA}$; $C_6H_5NH_2$ — $7,03\text{\AA}$), а дипольные моменты обоих очень близки друг к другу (дипольный момент C_6H_5OH — $1,56 \cdot 10^{-18}$; $C_6H_5NH_2$ — $1,53 \cdot 10^{-18}$).

Выбор этих ингибиторов обусловливается еще и тем, что они образуют между собой неустойчивое солеобразное химическое соединение, легко гидролизующееся в водных растворах.

Условия, в которых проводилось настоящее исследование, описаны в работе Л. И. Каштанова и В. П. Рыжова [3]. Концентрация ингибиторов изменялась в пределах от 0,05 до 1,0%. Температура опыта 18°C . Изучение действия ингибиторов в отдельности показало, что анилин оказывает более сильное тормозящее действие на окисление сульфата натрия кислородом воздуха, чем фенол, при одинаковых концентрациях компонентов; это находит объяснение

в большей поверхностной активности анилина по сравнению с поверхностной активностью фенола. Ингибирующее действие анилина и фенола иллюстрируется рис. 1.

Как было установлено работами Л. И. Каштанова и В. П. Рыжова [4], Л. И. Каштанова и О. И. Олещук [5], граница раздела газовой и жидкой фаз оказывает большое влияние на процесс окисления кислородом воздуха: чем больше поверхностная активность ингибитора, тем ярче выражено его тормозящее действие.

Совместное применение ингибиторов при окислении сульфата натрия кислородом воздуха показало, что тормозящее действие значительно возрастает; тем не менее аддитивности не наблюдается.

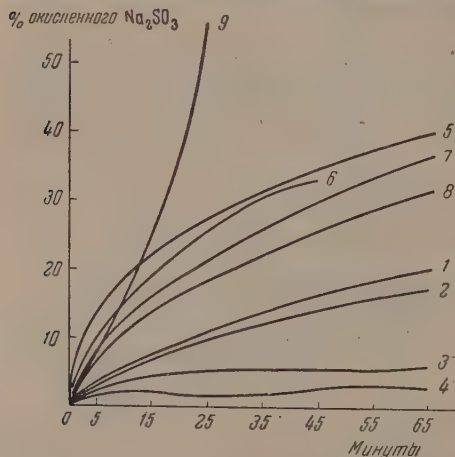


Рис. 1. Кривые ингибиторного действия анилина и фенола на процесс окисления сульфата натрия. 1—0,05% $C_6H_5NH_2$; 2—0,1% $C_6H_5NH_2$; 3—0,5% $C_6H_5NH_2$; 4—1,0% $C_6H_5NH_2$; 5—0,05% C_6H_5OH ; 6—0,1% C_6H_5OH ; 7—0,5% C_6H_5OH ; 8—1,0% C_6H_5OH ; 9—без ингибитора

Как вытекает из данных рис. 2, окисление сульфита натрия меньше, чем это требуется суммарной активностью фенола и анилина, вместе взятых.

Теоретическая кривая арифметической суммы ингибиторного действия фенола и анилина, обозначенная на рис. 2 пунктиром, рассчитана нами следующим образом.

Так как с увеличением концентрации ингибитора не наблюдается увеличения ингибиторного эффекта в прямой пропорциональности, для расчета теоретического суммарного ингибиторного эффекта бралась удвоенная концентрация анилина и тем рассчитывалось ингибиторное действие, исходя из средних величин ингибиторного эффекта каждого ингибитора в отдельности.

Гассель и Уль [6] показали, что дипольный момент молекулярного соединения между серным эфиром и хлороформом на 2% больше по сравнению с суммой дипольных моментов хлороформа и серного эфира.

Смайс [7] приводит соединения хлористого алюминия, хлористого олова, хлористого бериллия и магния с рядом органических соединений, дипольные моменты которых больше арифметической суммы дипольных моментов, входящих в соединение компонентов. Наряду с этим Смайс [7] приводит молекулярные органические соединения, у которых дипольный момент меньше арифметической суммы дипольных моментов молекул, его составляющих.

Исходя из нашей концепции, изложенной в работе Л. И. Каштанова и Н. В. Казанской [1], все эти соединения должны обладать большей ингибиторной активностью, чем суммарные действия отдельных ингибиторов, взятых порознь.

Можно себе представить следующие две схемы образования молекулярных соединений. Во-первых, в результате взаимной поляризации молекул дипольный момент соединения больше, чем арифметическая сумма дипольных моментов, входящих в соединение молекул, и, следовательно, ингибиторное действие такого соединения оказывается сильнее. Во-вторых, вследствие образования замкнутого электромагнита дипольные моменты, входящие в соединение молекул, уменьшаются, и результирующий дипольный момент является меньшим, чем сумма дипольных моментов, входящих в данное соединение молекул.

Как показали электродинамические расчеты Дебая и Сака [8], в том случае, когда полярные молекулы имеют шарообразную форму, их ассоциация протекает по первой схеме, если же молекулы имеют эллипсоидную структуру, то ассоциация протекает по второй схеме. Фенол и анилин имеют эллипсоидную структуру. (По нашим расчетам больший диа-

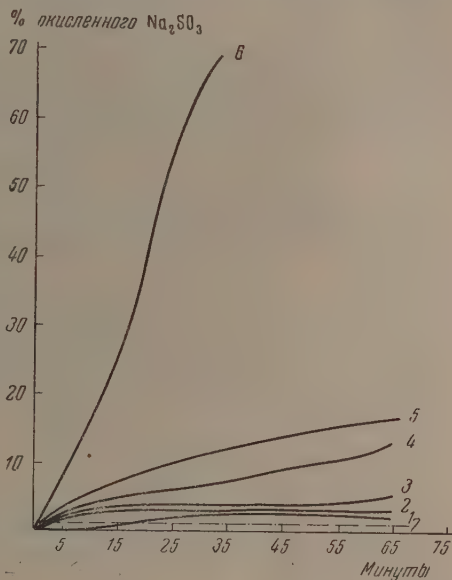


Рис. 2. Кривые совместного ингибиторного действия анилина и фенола на процесс окисления сульфита натрия: 1—1,0% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и 1,0% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 2—0,5% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и 1,0% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 3—1,0% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и 0,5% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 4—0,1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и 0,1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 5—0,05% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и 0,05% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 6 — без ингибиторов; 7 — теоретическая кривая арифметической суммы ингибиторного действия фенола и анилина.

метр фенола 6,58 Å, меньший диаметр фенола 3,66 Å; больший диаметр анилина 7,03 Å, меньший диаметр анилина 3,66 Å.)

Нельзя согласиться с точкой зрения Дебая и Сака [8], согласно которой дипольный момент молекул, построенных во второй схеме, должен равняться нулю. Это может быть только в частном случае, когда дипольные моменты обеих молекул равны и размеры молекул одинаковы.

Совместное ингибиторное действие фенола и анилина должно быть меньше, чем сумма ингибиторных действий, взятых в реакцию ингибиторов в отдельности.

Несмотря на то что фенол и анилин как раз удовлетворяют выше описанным условиям в силу явления значительной диссоциации, нужно было ожидать довольно сильного тормозящего действия окисления сульфита, но меньшего эффекта, чем это требует арифметическая сумма, что и показали опыты. Таким образом установлено, что между фенолом и анилином образуется соединение, отвечающее второй схеме.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано действие фенола и анилина в качестве ингибиторов на скорость окисления сульфита натрия кислородом воздуха отдельно и совместно.

2. Установлено, что суммарный эффект торможения реакции окисления сульфита меньше, чем это следует из арифметической суммы ингибиторного действия фенола и анилина, взятых отдельно.

3. Строение соединения образующегося между анилином и фенолом можно представить в виде замкнутого магнита.

Московский инженерно-
экономический институт

Поступила
11. XII. 1954

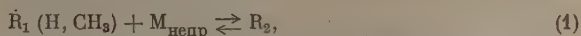
ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская, Журн. физ. химии, 28, 1947, 1954.
2. Л. И. Каштанов и А. В. Лукьянов, Труды МИЭИ, вып. 1, 135, 1954.
3. Л. И. Каштанов и В. П. Рыжов, Известия ВТИ, № 7, 37, 1932.
4. Л. И. Каштанов и В. П. Рыжов, Журн. общ. химии, 6, 732, 1936.
5. Л. И. Каштанов и О. Н. Олещук, Журн. общ. химии, 7, 182, 1937, 1956.
6. O. Hassel, A. Uhl, Zs. phys. Chem., B8, 187, 1930.
7. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, Издательство ОНТИ, 1937.
8. Debye, Sack. Theorie der elektrischen Molekulareigenschaften, «Handbuch der Radiologie», Leipzig, т. 6, 1934, ч. II, стр. 117.

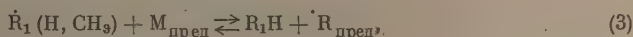
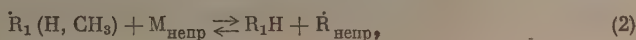
РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ Н- и CH_3 -РАДИКАЛОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ И ПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

А. Д. Степухович

Реакции присоединения простых радикалов Н и CH_3 к непредельным молекулам:



ведущие к образованию более сложных алкильных или алкенильных радикалов, также реакции замещения Н- и CH_3 -радикалов с непредельными и предельными молекулами:



в результате которых простые радикалы замещаются на более сложные, часто играют основную роль в химических превращениях органических молекул [1] и, в частности, при крекинге углеводородов.

Естественно, что знание скоростей этих реакций и термодинамических пределов, от которых они могут происходить в заданных условиях, имеет первостепенное значение для решения вопроса о механизме сложного химического превращения, промежуточными стадиями которого являются реакции (1), (2) и (3) и к сознательному управлению которыми мы стремимся. В частности, реакции (1) и (2) могут приводить к замене более активных радикалов менее активными, в результате чего цепная реакция превращения органического соединения будет замедляться [2]. Успешное развитие цепи при многих реакциях связано с легкостью реакции (3). Для решения вопроса о конкуренции этих реакций недостаточно знания скоростей прямых реакций, но необходимо также знать положение равновесия при них. Между тем, располагая величинами констант равновесия реакций (1), (2) и (3), мы можем выяснить, в какой степени при некоторых из них равновесия могут являться в условиях крекинга причиной замедления реакций распада парафиновых углеводородов, изученного нами [2]. Например, реакции присоединения Н-атомов к пропилену или изобутилену могут приводить к торможению развития цепей, если, во-первых, изопропил- и изобутил-радикалы устойчивы в условиях крекинга и, во-вторых, обладают в кинетическом отношении меньшей активностью. Точно так же реакции замещения (2) не могут служить причиной замедления развития цепей при крекинге, несмотря на образование в результате их прохождения менее активных радикалов, если их равновесия в условиях крекинга сильно смещены влево.

Вычисление констант равновесия реакций (1), (2) и (3) можно провести на основании данных кинетики о константах скоростей прямой и обратной реакций или при помощи термодинамических методов. При расчетах констант равновесия кинетическим методом требуются экспериментальные значения констант скоростей или значения стерических факторов, энергий активации и газо-кинетических поперечников реагирующих частиц для прямой и обратной реакций. Как правило, экспериментальные данные по кинетике обратных реакций отсутствуют, и поэтому оценка тепловых эффектов, необходимых для расчета равновесий по значениям энергий активации прямой и обратной реакций, невозможна.

Термодинамические методы расчета равновесия радикальных реакций требуют знания свободных энергий реагирующих радикалов и молекул или теплового эффекта и изменения энтропии обратимой реакции. Таким образом, необходимы сведения о тепловых эффектах реакций, полных теплоемкостях и химических постоянных для всех участвующих в реакции радикалов и молекул. Трудность заключается в том, что нам неизвестны

теплоемкости и химические постоянные радикалов или неизвестны энthalпии радикалов. Для оценки тепловых эффектов реакций (1), (2) и (3) посредственные термохимические измерения весьма трудны и отсутствуют. Зато мы располагаем достаточно достоверными сведениями об энергиях связей $C-H$, $C-C$, $C=C$ и $C\equiv C$ в молекулах парафинов, олефинов и других классов соединений, теплотах образования молекул некоторых интересующих нас радикалов. Эти данные позволяют с некоторым приближением вычислить тепловой эффект интересующих нас реакций.

Действительно, для реакций присоединения H -атомов к непредельным молекулам [формула (1)] тепловой эффект реакций при постоянном давлении Q_p можно вычислить из общего соотношения:

$$Q_p = \Delta H_{R_2} - \Delta H_{M_{непр}} - \Delta H_H, \quad (1)$$

в котором ΔH — теплоты образования соответствующих радикалов и молекул (отнесенные обычно к $25^\circ C$).

С другой стороны, тепловой эффект обратимой реакции присоединения $H + M_{непр}$ можно найти как разность энергий связей, образующихся и исчезающих при реакции, пренебрегая энергией активации присоединения, т. е., как энергию активации распада радикала R_2 :

$$Q_p = (Q_{C-H})_{R_2} + (Q_{C-C})_{R_2} - (Q_{C=C})_{M_{непр}} = (Q_{C-H})_{R_2} - Q_\pi, \quad (2)$$

где Q_π — энергия π -связи, когда совершается переход от простой связи к кратной.

В особенности просто таким путем можно вычислить тепловой эффект реакций (2) и (3), который теоретически представляет разность энергий связей, образующейся и исчезающей при реакции:

$$Q_p = Q_{H-H} - (Q_{C-H})_M$$

или

$$Q_p = (Q_{C-H})_{CH_4} - (Q_{C-H})_M, \quad (3)$$

где M — непредельная или предельная молекула. Так как реакции (2) и (3) происходят без изменения числа молей ($\Sigma \nu = 0$), то можно надеяться, что для этих реакций приближенные методы термодинамического расчета равновесия, не требующие сведений о теплоемкостях радикалов, дадут хорошее приближение к действительности. Поэтому для вычисления константы равновесия реакций (2) и (3) можно применить приближенное уравнение Нернста, имеющее вид [3]:

$$\lg K'_p = \frac{\bar{Q}_p}{4,585 T} + \Sigma \nu_i c_i, \quad (4)$$

в котором K'_p — термохимическая константа равновесия ($K'_p = 1/K_p$), \bar{Q}_p — тепловой эффект обратимой экзотермической радикальной реакции, c_i — условные химические постоянные частиц, принимающих участие в реакции, ν_i — числа молей, положительные для исчезающих и отрицательные для появляющихся в реакции частиц.

Для реакций (1), происходящих с изменением числа молей ($\Sigma \nu = \pm 1$) для вычисления константы равновесия можно применять приближенно уравнение Нернста [3], учитывающее только трансляционные теплоемкости, которое применялось ранее [2]:

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{4,585 T} + 1,75 \lg T \Sigma \nu' + \Sigma \nu' c', \quad (5)$$

где K_p и Q_p — константы равновесия и тепловой эффект обратимой эндотермической реакции, а ν' берутся положительными для продуктов реакции. Однако, как отмечалось, применение (8) к расчету равновесия

реакциях (1) не является достаточно обоснованным и может привести к заниженным значениям для K_p [4]. Поэтому более правильно вычисления K_p применять полное и точное уравнение Периста [3], для этого требуется предварительное знание вращательно-колебательных теплоемкостей и химических постоянных радикалов:

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{4,585 T} + \frac{\sum \nu_k c_{p,0k}}{1,986} \lg T - \frac{1}{4,585} \int_0^T \frac{\sum \nu_k c_{v,0k} dT}{T^2} + \frac{\sum \nu_k i_k}{2,3}. \quad (9)$$

Вычисление химических постоянных радикалов и молекул, участвующих в реакциях (1), производилось по формулам [5]:

$$i_k = \lg \left[\left(\frac{2\pi}{N_A} \right)^{3/2} \frac{k^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{3}{2} \lg m_k + \lg j_k^{\text{в}} \quad (10)$$

в случае одноатомных радикалов и

$$i_k = \lg \left[\left(\frac{2\pi}{N_A} \right)^{3/2} \frac{k^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{3}{2} \lg m_k + \frac{3}{2} \lg \frac{8\pi^{1/2} k T}{h^2} + \lg \frac{j}{\sigma} \quad (11)$$

для многоатомных радикалов и молекул, в которых символы имеют известное значение [5]. Вычисленные значения химических постоянных радикалов и молекул, принимающих участие в рассмотренных реакциях присоединения, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Химические постоянные i некоторых
алкильных, алкенильных радикалов
и молекул углеводородов

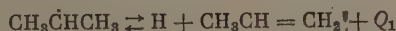
Частица	i	Частица	i
H	-1,281	$\text{CH}_3 \leftarrow \text{CHCH}_3$	+1,525
$\text{CH}_3 \dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	+1,756	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	+1,228
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	+1,956	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	+2,085
$\text{CH}_2 = \dot{\text{C}}\text{H}$	+0,709	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	+0,746
		$\text{HC} \equiv \text{CH}$	-0,987

Расчет вращательно-колебательных теплоемкостей различных радикалов, образующихся в реакциях присоединения Н-атомов к непредельным молекулам, производился на основании известных теплоемкостей близких им молекул [4], и результаты его приведены ниже. Все расчеты произведены для 900°K .

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА К ПРОСТЕЙШИМ НЕПРЕДЕЛЬНЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ

Реакция с этиленом была подробно рассмотрена ранее [4]. Здесь будут рассмотрены реакции присоединения Н-атома к пропилену, изобутилену, пентену и ацетилену, приводящие к образованию изопропил-, изобутил-, пентил- и винил-радикалов.

Присоединение Н-атома к пропилену в реакции



происходит в соответствии с правилом В. В. Марковникова. Нормальный пропил-радикал может образоваться путем изомеризации изопропил-

радикала, т. е. путем перемещения реакционного центра от среднего углеродного атома к одному из крайних атомов углерода



Тепловой эффект реакции распада изопропил-радикала отрицателен термодинамическом смысле, т. е. реакция является эндотермической, и может быть вычислен по формулам (4) или (5). Принимая энергию связи $\text{C}-\text{H}$ в изопропил-радикале равной таковой в молекуле пропана, т. е. равной 95 ккал, а энергию π -связи в пропилене Q_π равной 54 ккал [1] для Q_p получаем

$$(Q_p)_1 = (Q_{\text{C-H}})_{\text{C}_3\text{H}_7} - Q_\pi = 95 - 57 = 38 \text{ ккал.}$$

Если это значение Q_p правильно, то теплота образования изопропил-радикала на основании (4) равна 18,9 ккал, при условии, что теплота образования пропилена и атома водорода имеют значения 4,9 и 51,9 ккал [6]. В дальнейших расчетах пренебрегаем зависимостью Q_p температуры и принимаем $Q_p = Q_{p,0}$.

Вращательно-колебательные теплоемкости для пропилена и изопропил-радикала вычислялись на основе интерполяционных формул для теплоемкостей пропилена и пропана, имеющих вид:

$$(C_p^0)_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,790 + 0,056372 T - 0,0428107 T^2 + 0,0854201 T^3, \quad (1)$$

$$(C_p^0)_{\text{C}_3\text{H}_7} = 1,147 + 0,073449 T - 0,0438279 T^2 + 0,087827 T^3,$$

и применимы в области 300—1500° К [7].

Теплоемкость изопропил-радикала находилась [в качестве промежуточной величины по теплоемкостям C_3H_6 и C_3H_8 аналогичным прежним путем [4].

В табл. 2 помещены вращательно-колебательные теплоемкости C_3H_6 и изо- C_3H_7 -радикала, а также их разность, входящая под знак интеграла теплоемкостей формулы (9).

Таблица 2
Вращательно-колебательные теплоемкости C_3H_6 и изо- C_3H_7 при постоянном давлении (кал/град)

$T, ^\circ\text{K}$	$(C_{\text{в-к}})_{\text{C}_3\text{H}_6}$	$(C_{\text{в-к}})_{\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7}$	$\Delta C_{\text{в-к}} = (C_{\text{в-к}})_{\text{C}_3\text{H}_6} - (C_{\text{в-к}})_{\text{C}_3\text{H}_7}$
300	10,35	11,51	-1,16
400	14,22	15,93	-1,71
500	17,66	19,84	-2,18
600	20,70	23,28	-2,58
700	23,37	26,30	-2,93
800	25,70	28,92	-3,22
900	27,64	31,16	-3,52
1000	29,51	33,19	-3,68

Изменения значения $\Delta C_{\text{в-к}}$ с температурой, помещенные в табл. 2, охватываются приблизительно интерполяционной линейной зависимостью:

$$\Delta C_{\text{в-к}} = -0,20 - 0,00367 T. \quad (1)$$

Экстраполируя (13) до нуля абсолютной температуры, можем вычислить интеграл теплоемкостей с некоторой погрешностью. Результаты вычисления для этой реакции по формулам (9) и (8) приведены в табл. 3.

Таблица 3

значения констант равновесия K_p реакций присоединения Н к непредельным углеводородам, вычисленных по (9) и (8) (900° К)

Реакция	Значения слагаемых формулы (9)				$K_p = \frac{p_{HPM}}{p_{R_2}}$	
	$Q_p - \frac{T}{4,585}$	$\sum \nu_k C_{p,0} k \frac{1}{1,986}$	Интеграл теплоемкостей	$\sum \nu_k k \frac{1}{2,3}$	По формуле (9)	По формуле (8)
$C_3H_5 \rightleftharpoons H + C_2H_4$ [4]	-9,089	+7,38	-0,78	-1,027	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$C_3H_5CH_2 \rightleftharpoons H + C_3H_6$	-9,209	+7,393	-0,649	-0,787	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$(C_3)_3C \rightleftharpoons H + \text{изо-}C_4H_8$	-9,660	+7,393	+0,350	-0,500	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$C_3H_5 = \dot{C}H \rightleftharpoons H + C_2H_2$	-10,166	+7,393	+1,403	-1,294	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$C_3H_5 = CH_2\dot{C}H_2 \rightleftharpoons H + C_3H_4$	-16,14	+7,393	+0,559	-0,899	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$

Присоединение атома водорода к изобутилену по реакции:



происходит также в соответствии с правилом В. В. Марковникова. Третичный изобутил-радикал может изомеризоваться в бутил-радикал



этой изомеризация в этом случае должна потребовать довольно заметной энергии активации и происходить межмолекулярным путем.

Принимая энергию С—Н связи в третичном изобутил-радикале равной энергии С—Н связи в молекуле бутана, для Q_2 , согласно уравнению (5), получим

$$Q_2 = (Q_{C-H})_{\dot{C}_4H_9} - (Q_{\pi})_{\text{изо-}C_4H_8} = 94 - 54 = 40 \text{ ккал.}$$

В. В. Воеводским [8] для энергии С—Н связи в третичном изобутил-радикале найдена величина 42,5 ккал. Если энергия активации реакции присоединения будет порядка 2 ккал, то для Q_2 получается значение ~ 40 ккал. Используя известные теплоты образования $\text{изо-}C_4H_8$ и третичного изобутил-радикала [7,6] (хотя последняя определена из расчетов по пиролизу *трет-}C_4H_9J* с недостаточной точностью [6]), согласно (5), для Q_2 получаем

$$Q_2 = \Delta H_{\text{ризо-}C_4H_9} + \Delta H_H - \Delta H_{\text{трет-}C_4H_9} = 51,0 - 3,34 - 3,0 = 44,66 \text{ ккал.}$$

е. близкое значение к найденным выше.

Расчет вращательно-колебательных теплоемкостей третичного изобутил-радикала производился на основе вычисления полных теплоемкостей изобутилена и изобутана по интерполяционным формулам [7]:

$$C_p^o_{\text{ризо-}C_4H_9} = 1,693 + 0,076872T - 0,0439692T^2 + 0,08006T^3, \tag{14}$$

$$C_p^o_{\text{р}C_4H_9} = -1,635 + 0,097907T - 0,052712T^2 + 0,0740932T^3,$$

применимым в области 300 — 1500° К.

В табл. 4 помещены вычисленные значения вращательно-колебательных теплоемкостей изобутилена и третичного изобутил-радикала, а также их разность, необходимая при расчете интеграла теплоемкостей.

Зависимость $\Delta C_{в-к}$ от температуры в этом случае с неплохим приближением описывается при помощи интерполяционной формулы

$$\Delta C_{в-к} = 0,9 - 0,010T, \tag{15}$$

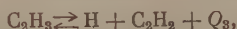
Таблица 4

Вращательно-колебательные теплоемкости изо- C_4H_8 и *трет*- C_4H_8 при постоянном давлении

$T, ^\circ K$	$(C_{в-к})_{\text{изо-}C_4H_8}$	$(C_{в-к})_{\text{трет-}C_4H_8}$	$\Delta C_{в-к} = (C_{в-к})_{\text{изо-}C_4H_8} - (C_{в-к})_{\text{трет-}C_4H_8}$
300	16,43	18,32	-1,89
400	21,63	24,82	-3,19
500	26,24	30,54	-4,30
600	30,35	35,52	-5,17
700	33,83	39,65	-5,82
800	36,92	43,10	-6,18
900	39,59	47,68	-8,09
1000	41,91	49,52	-7,61

которая использована далее при вычислении интеграла теплоемкостей. экстраполяция (15) к абсолютному нулю температуры сопряжена, конечно, с некоторой погрешностью. [Результаты вычислений по формулам (9) и даны в табл. 3.]

Присоединение Н-атома к ацетилену по уравнению:



дает винил-радикал, содержащий кратную связь, более стабильный по отношению к распаду, чем алкильные радикалы [9]. Тепловой эффект этой реакции можно оценить по известным в литературе теплотам образования винил-радикала и ацетилена [6,7]:

$$Q_3 = \Delta H_{C_2H_2} + \Delta H_H - \Delta H_{C_2H_3} = 54,19 + 51,9 - 64,0 = 42,09 \text{ ккал.}$$

Несмотря на образование в реакции ацетиленовой связи, реакция все же является эндотермической. В более поздней работе [10] для теплоты образования винил-радикала приводится 15 ккал, что резко отличается от принятого выше и приводит для Q_3 к значению порядка 91 ккал. С другой стороны, знание энергии $C-H$ связи в винил-радикале позволило бы вычислить тепловой эффект в первом приближении, пренебрегая энергией активации реакции присоединения $H + C_2H_2$, согласно (5):

$$Q_3 = (Q_{C=C})_{C_2H_2} - (Q_{C \equiv C})_{C_2H_2} + (Q_{C-H})_{C_2H_3}.$$

К сожалению, энергия отрыва $C-H$ связи в виниле нам неизвестна. Однако вероятно, что эта связь менее прочна, чем $C-H$ связь в ацетилене. Не слишком достоверны и энергии $C=C$ и $C \equiv C$ связей, чтобы разбить с большей определенностью задачу. Если принять для $Q_{C=C}$ и $Q_{C \equiv C}$ значения 159 и 187 ккал [6], а для $(Q_{C-H})_{C_2H_3}$ — величину порядка 103 ккал, то получим для Q_3 величину порядка 75 ккал. В наших расчетах используем для Q_3 первое значение.

Вычисление вращательно-колебательных теплоемкостей винил-радикала производилось на основании полных теплоемкостей C_p^0 для ацетилена и этилена, рассчитанных по интерполяционным формулам [7]:

$$C_{p,C_2H_2}^0 = 5,607 + 0,020499T - 0,0413944T^2 + 0,083793T^3,$$

$$C_{p,C_2H_4}^0 = 1,003 + 0,036948T - 0,041938T^2 + 0,084019T^3,$$

применимым в области температур 300—1500°K.

В табл. 5 даны рассчитанные значения вращательно-колебательных теплоемкостей ацетилена, винил-радикала и их разность $\Delta C_{в-к}$.

С хорошим приближением зависимость $\Delta C_{в-к}$ от температуры охватывается интерполяционной формулой

$$\Delta C_{в-к} = 1,24 - 0,0045T,$$

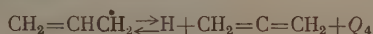
Таблица 5

Вращательно-колебательные теплоемкости C_2H_2 и C_2H_3
при постоянном давлении

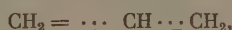
$T, ^\circ\text{K}$	$(C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_2}$	$(C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_3}$	$\Delta C_{\text{в-к}} = (C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_2} - (C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_3}$
300	5,63	5,55	+0,08
400	6,85	7,41	-0,56
500	7,87	9,01	-1,14
600	8,74	10,41	-1,67
700	9,46	11,62	-2,16
800	10,05	12,65	-2,60
900	10,56	13,54	-2,98
1000	10,99	14,30	-3,31

орая с некоторой погрешностью экстраполируется к температуре абсолютного нуля, в целях расчета интеграла теплоемкостей.

Результаты вычислений по формулам (9) и (8) приведены в табл. 3. Присоединение водорода к аллену



водит к образованию аллил-радикала с пониженной активностью [11]. обусловлено образованием сопряженной системы связей



годаря взаимодействию свободного электрона с другими связями [1]. В частности, с этой реакцией связано тормозящее действие аллена на рост крекинга некоторых углеводородов [11]. Тепловой эффект реакции, по данным для теплот образования аллил-радикала [1, 6, 10], аллена на основании (5), равен

$$Q_4 = \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} + \Delta H_{\text{H}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_3} = 45,92 + 51,9 - 31,0 = 66,82 \text{ ккал.}$$

вращательно-колебательные теплоемкости аллил-радикала вычислены на основании теплоемкостей C_p^0 для пропандиена и пропилена [7] в интервале 300—1000° K и помещены в табл. 6.

Таблица 6

Вращательно-колебательные теплоемкости аллена
и аллил-радикала (кал/град.)

$T, ^\circ\text{K}$	$(C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$(C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_3}$	$\Delta C_{\text{в-к}} = (C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_4} - (C_{\text{в-к}})_{\text{C}_2\text{H}_3}$
300	9,19	9,77	-0,58
400	12,25	13,23	-0,98
500	14,87	16,26	-1,39
600	17,05	18,87	-1,82
700	18,89	21,13	-2,24
800	20,47	23,08	-2,61
900	21,51	24,57	-3,06
1000	23,05	26,28	-3,23

чень хорошим приближением изменения величины $\Delta C_{\text{в-к}}$ с температурой даются интерполяционной формулой:

$$\Delta C_{\text{в-к}} = 0,65 - 0,0041T, \quad (18)$$

орая при вычислении интеграла теплоемкостей экстраполировалась абсолютного нуля температуры. Результаты вычислений по формулам и (8) помещены в табл. 3.

Таблица 7

Значения K_p реакций присоединения Н к непредельным углеводородам, вычисленным по кинетическому методу ($T=900^\circ\text{К}$, $n_0=8,1\cdot 10^{18}$ молекул/см³)

Реакция	Стерические факторы		Энергии активации ккал/моль		Тепловой эффект ккал	$k_1 = S_1 \frac{kT}{h} e^{-E_1/RT}$	$k_2 = S_2 Z_{ge} e^{-E_2/RT}$	$K_p = \frac{k_1}{k_2}$
	S_1	S_2	E_1	E_2				
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$	0,50	$1,5\cdot 10^{-3}$	40 (40)	~ 2	38	$2,08\cdot 10^5$	$1,02\cdot 10^7$	$2\cdot 10^{-2}$
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H} + \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8$	0,41	$2,7\cdot 10^{-3}$	42 (44,5)	~ 2	40	$1,32\cdot 10^2$	$1,84\cdot 10^7$	$1\cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2 = \dot{\text{C}}\text{H} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	0,10	$5,2\cdot 10^{-2}$	43,7 (43)	1,6 [17]	42,1	$5,3\cdot 10^{-4}$	$3,36\cdot 10^3$	$1,6\cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H} + \text{C}_3\text{H}_4$	0,10	$5,0\cdot 10^{-2}$	70,8	~ 4	$\sim 66,8$	$5,24\cdot 10^{-7}$	$1\cdot 10^7$	$5,2\cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H} + \text{C}_3\text{H}_4$	0,10	$5,0\cdot 10^{-3}$	60,7	—	60,7	$1,44\cdot 10^{-4}$	$1\cdot 10^8$	$1,5\cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}$	1	$3\cdot 10^{-3}$	39,5	~ 2	37,5	$5,5\cdot 10^3$	$7,8\cdot 10^5$	$7\cdot 10^{-3}[4]$

Сопоставление значений K_p , рассчитанных по уравнениям (9) и (8), обнаруживает понятные расхождения в пределах 1—2 порядков в условиях одинаковой точности вычислений, связанных с пренебрежением зависимости теплового эффекта реакции от температуры ($Q_p=Q$). Однако эти расхождения влияют на вывод о смещении равновесия в случае указанных реакций при высоких температурах в сторону сложных радикалов. Следовательно, изопропил трет-изобтил, винил- и аллил-радикалы при высоких температурах можно рассматривать относительно распада на непредельную молекулу и водород, не в различной степени устойчивые, радикалы. С другой стороны, расхождения позволяют утверждать, что термодинамическую обработку радикальных реакций, происходящих с изменением числа молей, до проводить путем применения третьего закона, но при помощи приближенных уравнений. Дальнейшее улучшение результатов расчета станет возможным, когда термодинамические данные для радикалов будут уточнены. Будет учитываться зависимость тепловых эффектов от температуры. Однако это повлияет на сделанный вывод.

Возможно также вычисление констант равновесия для рассмотренных реакций по соединению кинетическим методом. С этой целью можно использовать вычисленные значения стерических факторов [9], а энергии активации прямых реакций вычислить по уравнению Н. Н. Семеева [11] для эндотермических реакций, дающего связь между энергией активации и тепловым эффектом

$$E = 11,5 + 0,75Q.$$

тех случаях когда энергии активации прямых реакций известны по кинетике, их значения находятся в хорошем согласии с вычисленными по (19). Для тех же реакций, энергия активации которых неизвестна, уравнение (19) позволяет оценить энергии активации прямой и обратной реакций, если известен по другим данным с хорошей точностью тепловой эффект. Так можно было поступить, например, в случаях третьей четвертой реакций в табл. 3, особенно последней. Результаты расчета по отношению констант скоростей представлены в табл. 7.

Результаты оценки констант равновесия по кинетическим данным, приведенные в табл. 7, также приводят к заключению, что при высоких температурах реакции присоединения Н к непредельным углеводородам смещены в сторону сложных радикалов, образующихся в результате присоединения Н по месту кратных связей.

Расхождение значений K_p (приведенных в табл. 3 и 7), вычисленных по кинетическому и термодинамическому методам, является сравнительно большим, за исключением реакции Н с ацетиленом. Столь большое расхождение, вероятно, связано с ненадежной оценкой теплового эффекта этой реакции, вследствие ошибочности принятой теплоты образования винил-радикала. Если принять, например, для $\Delta H_{\text{сн}}^{\circ}$ 15 ккал [10] (вместо 30 ккал), т. е. второе значение для теплового эффекта, полученное ранее равное 90 ккал, то для K_p получим значение $\sim 10^{-17}$, гораздо более низкое, близкое к значению, найденному кинетическим методом.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ Н- И CH_3 -РАДИКАЛОВ С ПРОСТЕЙШИМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ И ПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Для C_2H_4 , C_3H_6 , изо- C_4H_8 , C_3H_4 , C_2H_2 , а также с C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} и изо- C_4H_{10} уже отмечалось, эти реакции происходят без изменения числа молекул. И для вычисления констант равновесия можно применить уравнение (7), которое требует знания только тепловых эффектов и условий химических постоянных или самих химических постоянных реагирующих частиц. Принципиально интеграл по вращательно-колебательным теплоемкостям для реакций, происходящих без изменения числа молекул ($\Sigma \nu = 0$), отличен от нуля, но, как мы видели на примере реакций присоединения, он вносит небольшую долю по сравнению с трансляционными теплоемкостями, и поэтому им можно пренебречь. Тепловой эффект этих реакций оценивается по энергиям Н — Н и С — Н связей в молекулах метана и углеводорода.

Для энергий $Q_{\text{Н-Н}}$ и $(Q_{\text{С-Н}})_{\text{сн}}$ принимаем значения 103,2 и 101,4 ккал. Энергии С — Н связей в молекулах олефинов, парафинов и ацетилена введены в табл. 8. Для молекул H_2 и CH_4 условные химические постоянные ν принимаем равными 3 [3], а для атома Н, $\nu_{\text{сн}} = 1,5$ [13].

С другой стороны, можно вычислить константы равновесия реакций замещения по кинетическим данным, используя вычисленные значения энергетических факторов для этих реакций [14, 15] и известные в литературе значения энергии активации некоторых из интересующих реакций. Кроме того, располагая знанием тепловых эффектов реакций, можно вычислить энергии активации эндотермических реакций по уравнению (19) или аналогичному уравнению Семенова [1] для экзотермических реакций-

$$E = 11,5 - 0,25 |Q|. \quad (20)$$

Вычисленные нами значения энергий активации реакций по уравнениям (19) и (20) представлены в табл. 8 в скобках.

Результаты вычислений при 900°K, представленные в табл. 8, показывают, что в реакциях замещения Н и CH_3 с непредельными углеводородами (кроме реакции CH_3 с этиленом) равновесие при высоких температурах смещено в сторону продуктов реакции, и, таким образом, в условиях кинга реакции замещения Н и CH_3 более сложными радикалами, т. е.

Таблица 8

Константы скорости и константы равновесий реакций замещения типа (2) и (3) при 900° К ($n_0 = 8,1 \cdot 10^{13}$ молекул/см³)

Реакции	Стерические факторы прямой и обратной реакций		Энергия активации ккал/моль		Энергия С-Н свя- зей в реакциях ккал/моль	Тепловой эффект обратимой реакции Q_p , ккал	Константа скорости прямой реакции $k_1 = S_1 Z_{10} e^{-E_1/RT}$	Константа скорости обратной реакции $k_2 = S_2 Z_{20} e^{-E_2/RT}$	Константа равнове- сия $K_p = k_1/k_2$	K_p термодинам.	по (7) $= \frac{p_{R_1} p_{H_2}}{p_{R_1} p_{H_2}}$
	S_1 [14, 15]	S_2 [14, 15]	E_1^*	E_2^{**}							
$H + C_2H_4 \rightleftharpoons H_2 + H_2C = \dot{C}H$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	40,0 [16] (12,9)	9,2 (12,1)	104 [6]	-800	$1,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-2}$		$4,9 \cdot 10^{-2}$
$H + C_3H_6 \rightleftharpoons H_2 + CH_3 = \dot{C}HCH_3$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	7,5 [16] (5,2)	32,7 (30,4)	78 [6]	+25200	$1,2 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$		$2,5 \cdot 10^{-8}$
$H + \text{изо-C}_4H_8 \rightleftharpoons H_2 + CH_2 = C(CH_3) \dot{C}H_3$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	7,5 [16] (4,6)	34,7 (31,8)	76 [6]	+27200	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$		$8,1 \cdot 10^{-9}$
$H + C_3H_4 \rightleftharpoons H_2 + H_2C = \dot{C} \equiv \dot{C}H$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	40,0 (12,9)	9,2 (12,1)	104	-800	$7,2 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^{-2}$		$2,0 \cdot 10^{-2}$
$H + C_3H_2 \rightleftharpoons H_2 + HC \equiv \dot{C}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	4,65 [17]	18,45	120 [6]	-16800	$1,4 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-4}$		$2,7 \cdot 10^{-6}$
$\dot{C}H_3 + C_2H_4 \rightleftharpoons CH_4 + \dot{H}_2C = \dot{C}H$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	10,0 [16] (16,0)	7,4 (13,4)	104 [6]	-2600	$3,7 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$	~ 10	0,63	
$\dot{C}H_3 + C_3H_6 \rightleftharpoons CH_4 + H_2C = \dot{C}HCH_3$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	7,5 [16] (5,60)	30,5 (29,0)	78 [6]	+23400	$3,0 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$		$2,1 \cdot 10^{-6}$
$\dot{C}H_3 + \text{изо-C}_4H_8 \rightleftharpoons CH_4 + H_2C = C(CH_3) \dot{C}H_3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	7,5 [16] (5,4)	32,9 (30,1)	76 [6]	+25400	$2,4 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$		$6,9 \cdot 10^{-7}$
$H + C_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + \dot{C}_2H_5$	$9 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	6,8 [18] (10,2)	12,0 (15,2)	98 [1]	+5200	$3,0 \cdot 10^7$	$7,9 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^{-5}$		$1,7 \cdot 10^{-3}$
$H + C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + CH_3\dot{C}HCH_3$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	8,5 [19] (8,3)	21,5 (21,3)	90,2 [1]	+13000	$2,9 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^{-5}$		$2,2 \cdot 10^{-5}$
$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightleftharpoons CH_4 + \dot{C}_2H_5$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	40,4 [20] (10,6)	13,8 (14,0)	98 [1]	+3400	$6,3 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10$	$3 \cdot 10^{-2}$		$8,2 \cdot 10^{-1}$
$\dot{C}H_3 + C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + CH_3\dot{C}HCH_3$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	8,0 [21] (18,7)	19,5 (19,9)	90,2 [1]	+11200	$8,3 \cdot 10^1$	4,9	$6 \cdot 10^{-2}$		$\sim 2 \cdot 10^{-3}$
$H + C_4H_{10} \rightleftharpoons H_2 + CH_3CH_2\dot{C}H_2\dot{C}H_3$	$4 \cdot 10^{-3}$	$\sim 4 \cdot 10^{-4}$	9,3 [1]	18,5	94,0 [1]	+9200	$9,7 \cdot 10^4$	~ 6	$\sim 6 \cdot 10^{-4}$		$\sim 2 \cdot 10^{-4}$
$\dot{C}H_3 + \text{изо-C}_4H_{10} \rightleftharpoons CH_4 + (CH_3)_3\dot{C}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$	7,7 [1]	23,4	86,0 [6]	+15400	$\sim 3 \cdot 10^2$	$\sim 2,1 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-4}$		$2,6 \cdot 10^{-4}$

* В скобках помещены вычисленные значения энергии активации на основании уравнения (20).

акции синтеза сложных радикалов, являются в термодинамическом отношении преимущественными. Реакции Н с этиленом, алленом и СН_3 с иленом имеют более высокие значения K'_p , особенно последняя. Понижение температуры, как легко видеть, способствует уменьшению K'_p , т. е. более благоприятно для обратных реакций.

Из сопоставления значений K'_p , вычисленных по кинетическому и термодинамическому методам, ясно, что во всех случаях, кроме реакции $+\text{С}_2\text{Н}_2$, имеет место удовлетворительное совпадение значений. В случае ацетилена это расхождение связано с грубой оценкой \bar{Q}_p , так как энергия $\text{С}-\text{Н}$ связи в $\text{С}_2\text{Н}_2$ определена недостаточно точно и имеются кинетические данные только для прямой реакции.

Для реакций замещения Н- и СН_3 -радикалов с парафиновыми углеводородами наблюдаются более значительные расхождения в вычисленных значениях K'_p , особенно в случае реакции водорода с этаном. Однако не вызывает сомнений вывод, что прямые реакции при высоких температурах во всех случаях являются термодинамически преимущественными, хотя некоторые из этих реакций с участием СН_3 -радикалов могут происходить меньшей степени. Таким образом реакции развития цепей в термодинамическом отношении вполне дозволены. Интересно, что замена условных эмпирических постоянных для Н, Н_2 , молекул и радикалов их истинными значениями приводит к лучшему совпадению для реакции $\text{Н} + \text{С}_2\text{Н}_6$.

ВЫВОДЫ

1. Вычислены статистическим методом химические постоянные изопил, *трет*-изобутил-, винил- и аллил-радикалов, а также химические постоянные соответствующих им непредельных молекул.
2. Вычислены вращательно-колебательные теплосмкости указанных радикалов в интервале 300—1000°К предложенным ранее путем [4].
3. Оценены тепловые эффекты реакций присоединения Н к молекулам изопилена, изобутилена, ацетилена и аллена и реакций замещения Н- СН_3 -радикалов с указанными непредельными углеводородами, а также с молекулами газообразных парафинов.
4. На основании применения третьего закона термодинамики вычислены константы равновесия реакций присоединения Н-атомов к указанным предельным углеводородам и проведено сопоставление полученных значений с результатами вычислений по приближенным уравнениям термодинамики.
5. Показано, что равновесие при высоких температурах в реакциях присоединения смещено в сторону образующихся сложных радикалов, и тем самым показана устойчивость этих радикалов относительно распада.
6. Вычислены энергии активации реакций распада радикалов — продуктов реакций присоединения по уравнению Семенова [1], и рассчитаны константы скорости и равновесия обратимых реакций распада радикалов с значениями стерических факторов и энергий активации [9, 14].
7. Вычислены константы равновесия реакций замещения Н- и СН_3 -радикалов с непредельными и предельными углеводородами кинетическим термодинамическим методами и проведено сопоставление полученных значений.
8. Расхождения между результатами вычислений в отдельных случаях объясняются неточностями в используемых при расчете величинах тепловых эффектов. Полученные значения можно уточнить путем учета зависимости теплового эффекта от температуры, а также более корректными зависимостями теплосмостей от 0° К до 300° С, хотя это должно, по видимому, мало повлиять на выводы.
9. Показано, что при высоких температурах реакции замещения Н- и СН_3 -радикалов с непредельными и предельными углеводородами, в результате которых образуются более сложные радикалы, весьма благо-

приятны в термодинамическом отношении, так как смещены в сторону продуктов.

10. Показано, что в условиях крекинга обратимые реакции образования изопропил- и *трет*-изобутил-радикала могут выступать в качестве реакций, замедляющих скорость распада углеводородов.

11. Показано, что в условиях крекинга реакции замещения Н и СН₃ с непредельными и предельными углеводородами могут происходить в значительных размерах. В реакциях с непредельными углеводородами образуются сложные радикалы непредельного характера, которые в случае низкой реакционной способности замедляют распад (аллил-радикал). В реакциях с предельными углеводородами могут образоваться как устойчивые, так и неустойчивые радикалы, в зависимости от чего развитие цепей будет задерживаться или облегчаться.

12. Показано, что к расчету равновесия реакций, идущих с изменением числа частиц, и реакций, происходящих без изменения числа частиц, может быть применен третий закон термодинамики и приближенные уравнения, вытекающие из него.

13. Сопоставление термодинамического и кинетического методов доказывает правильность вычисленных значений стерических факторов радикальных реакций и, следовательно, удовлетворительность нашего метода [9].

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
2.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1954.
2. А. Д. Степухович, Журн. общ. химии, 15, 341, 1945; Журн. физ. химии, 24, 513, 1950; ДАН, 89, 884; 90, 1953; 94, 111, 1954.
3. Дж. Р. Партингтон, А. В. Раковский. Курс хим. термодинамики ГНТИ, Москва, 1932.
4. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 28, 2088, 1954.
5. А. Эйкен, Курс хим. физики, ОНТИ, Москва, 1935, стр. 314.
6. M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75, 1950.
7. В. В. Коробов, А. В. Фрост, Физико-хим. свойства инд. углевод. Гостоптехиздат, Москва, вып. 3, 464, 1951.
8. В. В. Воеводский, Проблемы механизма — органических реакций, Изд-во Акад. наук УССР, Киев, 1954, стр. 58.
9. А. Д. Степухович, ДАН, 90, 213, 1953.
10. A. Francis, Journ. Chem. Phys., 11, 2029, 1953.
11. А. Д. Степухович, Л. В. Деревенских, Журн. физ. химии, 29, 2120, 1955.
12. А. В. Фрост, Физ.-хим. свойства инд. углевод., Гостоптехиздат, Москва, вып. 1, 165, 1945.
13. А. И. Бродский, Физич. химия, ГНТИ, Москва, 1946, т. 1, стр. 418.
14. А. Д. Степухович, Е. И. Этингоф, ДАН, 95, 5, 815, 1954.
15. А. Д. Степухович, Успехи химии, 25, 3, 263—287, 1956.
16. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 19, 169, 1951.
17. J. R. Dingle, D. J. Le Roy, Journ. Chem. Phys., 18, 1632, 1959.
18. M. B. Berlie, D. J. Le Roy, Discuss. Farad. Soc., 14, 50, 1953.
19. R. E. Rebert, E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 21, 1723, 1953.
20. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 72, 2310, 1950.
21. E. W. R. Steacie, Atomic a free radical reactions, N. Y., 4, 1946.

ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ И ИХ НЕУЗЛОВЫХ СЕЧЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ПРАВИЛА О СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ОБЛАСТЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ. I

Л. С. Палатник и А. И. Ландау

Правило о соприкасающихся областях разделения [1—3] дает возможность дальнейшего развития топологического анализа диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем, начало которому было положено трудами Н. С. Курнакова [4]. При этом создается возможность для введения и строгих математических доказательств целого ряда топологических правил и положений*.

Напомним вкратце общую формулировку правила о соприкасающихся областях разделения фаз (ПСОР) [2,3].

Как известно, диаграмма равновесия многокомпонентной многофазной системы складывается из различных областей разделения**, отделенных между собой границами [некоторыми гиперповерхностями в $(n+1)$ -мерном пространстве диаграммы равновесия]. Каждая область разделения соответствует разделение многокомпонентной системы на определенное число, например r , фаз. В последнем случае мы говорим, что данная область разделения отвечает $(n-r+2)$ -вариантной системе. Пусть в данной диаграмме равновесия мы имеем две области разделения, граничащие между собой через точку, линию или поверхность и т. п. и соответствующие K -вариантной и L -вариантной системам. Пусть, далее, при $K \rightarrow L$ переходе из одной области разделения в другую (т. е. при переходе K -вариантной системы в L -вариантную) исчезает α^- и возникает заново α^+ фаз, каждая из которых состоит из одного чистого компонента, исчезает β^- и возникает заново β^+ растворов (жидких, твердых и газообразных фаз или химических соединений). Тогда размерность R_1 границы между указанными областями разделения равна

$$R_1 = (n+1) - \alpha^- - \alpha^+ - \beta^- - \beta^+ \geq 0. \quad (1)$$

Выражение (1), данное для всей диаграммы равновесия в целом, можно распространить на тот общий случай ее различных сечений, когда последние не рассекают каких бы то ни было узлов диаграммы равновесия (неузловые сечения). Узлом мы называем в общем случае пересечение некоторого числа гиперповерхностей***. Узлы диаграммы равновесия (или ее сечений) образуются за счет пересечения границ между областями разделения и могут иметь различную размерность от нуля (точка) и до $n-1$. Им относятся, например, вершины фазовых звезд: эвтектические, перитектические точки и т. д. Для неузловых сечений, т. е. сечений, не рассекающих какие-либо узлы диаграммы равновесия [2], правило о соприка-

* Обозначения: n — число компонент в системе; r — число фаз в системе; R — размерность данного сечения диаграммы равновесия; R_1 — размерность границы между областями разделения на диаграмме равновесия или в данном сечении диаграммы равновесия.

** В другой терминологии (применявшейся для трехкомпонентных систем [5,6]) пространства состояний.

*** Определенный таким образом узел не следует смешивать с узловыми сингулярными точками, рассматриваемыми в дифференциальной геометрии.

сающихся областях разделения даст следующее соотношение:

$$R_1 = R - \alpha^- - \alpha^+ - \beta^- - \beta^+ \geq 0. \quad (1)$$

Заметим, что в частном случае сечений, пересекающих какие-либо узлы диаграммы равновесия (узловые сечения), соотношение (2) может не выполняться. Обратим внимание и на то, что правило о соприкасающихся областях разделения не приложимо в бесконечно малых окрестностях критических точек.

Из соотношений (1) и (2) следует, что в данном случае нет надобности делать различие между растворами и чистыми компонентами. Поэтому мы можем воспользоваться наиболее общим понятием фазы, понимая под фазой в том числе и чистые компоненты, и собственно растворы — жидкие, твердые и газообразные, и бертоллиды (промежуточные растворы), и далитониды (химические соединения). В этом случае соотношения (1) и (2) примут соответственно более компактный вид:

$$R_1 = (n + 1) - D^- - D^+ \geq 0, \quad (3)$$

$$R_1 = R - D^- - D^+ \geq 0, \quad (4)$$

где

$$D^- = \alpha^- + \beta^-, \quad (5)$$

и

$$D^+ = \alpha^+ + \beta^+, \quad (6)$$

т. е. D^- означает число исчезающих, а D^+ — число возникающих фаз.

Обратим внимание на то, что соотношение (4) [или (2)] представляет собой лишь результат приложения правила о соприкасающихся областях разделения к сечениям диаграмм равновесия, но ни в коем случае не является выражением или формулировкой этого правила. Единственной математической формулировкой правила о соприкасающихся областях разделения является соотношение (3) [или (1)]. Однако в настоящей работе мы ставим себе целью лишь топологический анализ диаграмм равновесия и их сечений. Кроме того, мы заранее оговариваем, что будем рассматривать исключительно неузловые сечения диаграмм равновесия. Ввиду этого мы можем не делать различия между диаграммой равновесия и неузловыми сечениями диаграммы равновесия, между соотношением (3) и соотношением (4) [или между соотношениями (1) и (2)].

Учитывая все вышесказанное, мы будем в дальнейшем пользоваться в настоящей работе словами «диаграмма равновесия» как для обозначения собственно диаграмм равновесия, так и их неузловых сечений (исключая отдельные случаи, которые будут каждый раз особо оговариваться). Соответственно с этим мы будем пользоваться в настоящей работе исключительно соотношением (4), в котором под R будем понимать размерность диаграммы равновесия или сечения — безразлично: Тем самым величина R может быть одинаковой для систем с разным числом компонентов, и обратно. Так, например, двумерная диаграмма равновесия может принадлежать как одно-, так и двух-, трех-, ..., n -компонентным системам. То же касается одно-, трех-, ..., R -мерных диаграмм равновесия.

ОДНО- И ДВУМЕРНЫЕ ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим простейший случай одномерной диаграммы равновесия ($R = 1$). Такая диаграмма равновесия представляет собой линию (кривую или прямую). Области разделения расположены вдоль диаграммы равновесия и представляют собой отдельные части этой линии (отрезки кривой или прямой). В общем случае R -мерной диаграммы равновесия границы между областями разделения имеют размерность не выше $R - 1$. Это следует хотя бы из соотношения (4): при $R_1 = R$ было бы $D^- + D^+ = 0$, т. е. и $D^- = 0$ и $D^+ = 0$. Очевидно, что в последнем случае

просто отсутствует какой бы то ни было $K-L$ переход, поскольку состояния идентичны и принадлежат, следовательно, одной области деления. Поэтому в случае одномерной диаграммы разделения границы между областями разделения служат, очевидно, точки*. Таким образом в одномерной диаграмме разделения граничить между собой могут не больше чем по две области разделения (рис. 1).

Итак, мы имеем $R=1$, $R_1=0$. Отсюда следует $D^-+D^+=1$. Так как D^- и D^+ являются целыми неотрицательными числами, то, следовательно, допустимы лишь два возможных варианта: $D^-=1$ и $D^+=0$ или $D^-=0$ и $D^+=1$, т. е. или одна фаза исчезает, или одна фаза возникает. Легко заметить, что оба варианта одновременно осуществляются для одной и той же границы. Так, например, для точки 1 на рис. 1 переходу слева направо, из области разделения $(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_\lambda)$ в область разделения $(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1})$, соответствует $D^-=0$ и $D^+=1$. Если же мы рассмотрим тот же самый переход справа налево, из области разделения $(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1})$ в область разделения $(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_\lambda)$, то получим $D^-=1$, $D^+=0$.



Рис. 1

Рассматривая две соседние области разделения в одномерной диаграмме равновесия (рис. 1), мы можем выделить в них определенную совокупность фаз, принадлежащих обеим областям разделения. Назовем такую совокупность указанных фаз «ядром». Очевидно, в данном случае (рис. 1) ядром служит совокупность фаз: $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_\lambda$ (всего λ фаз). При переходе через точку 1 (нульмерный след границы) на рис. 1 в направлении слева направо возникает $(\lambda+1)$ -я фаза $\alpha_{\lambda+1}$. Если мы мысленно отбросим ядро в обеих областях разделения, граничащих через точку 1, то справа от точки 1 у нас останется фаза $\alpha_{\lambda+1}$, слева же от точки 1 никаких фаз не останется. Этот же факт мы можем выразить следующим образом: из числа граничащих между собой областей разделения у нас имеется C_p^0 областей, в которых, кроме ядра, никаких других фаз не содержится, и имеется C_p^1 областей, в которых кроме ядра содержится еще одна фаза. Здесь величина C_p^q означает число сочетаний из p по q :

$$C_p^q = \frac{p!}{q!(p-q)!} \quad \text{при } |q| \leq p, \quad (7)$$

$$C_p^0 = C_p^p = 1, \quad (8)$$

$$C_p^q = 0 \quad \text{при } q < 0 \text{ и при } q > p. \quad (9)$$

Перейдем теперь к рассмотрению двумерных диаграмм равновесия ($R=2$).

Такие диаграммы равновесия представляют собой некоторую поверхность (плоскость), ограниченную обычно координатным остовом. Термин «координатный остов» (или «координатный комплекс») был введен Н. С. Курнаковым [4]. Области разделения представляют собой отдельные части (куски) этой поверхности. Границами между областями разделения могут служить линии ($R_1=1$) и точки ($R_1=0$) (рис. 2, 5, 7).

Через одну и ту же линию могут, очевидно, граничить не больше чем по две области разделения (рис. 2).

* Напомним, что одномерная диаграмма равновесия в действительности представляет собой узловое сечение диаграммы равновесия более высокой размерности, соответствующие точки на ней являются нульмерными следами границ между областями разделения в исходной диаграмме равновесия.

Тот случай, когда в двумерной диаграмме равновесия две двумерные области разделения граничат между собой через линию (рис. 2), очевидно, совершенно аналогичен случаю, когда в одномерной диаграмме равновесия две одномерные области разделения граничат между собой через точку (рис. 1). Очевидно, что при переходе от одномерной диаграммы равновесия (рис. 1) к двумерной (рис. 2) линейные элементы превратились в элементы двух измерений, а точечные элементы — в линейные. Таким образом все сказанное нами ранее относительно одномерной диаграммы равновесия, изображенной в общем виде на рис. 1, остается в силе по отношению к двумерной диаграмме равновесия, изображенной на рис. 2.

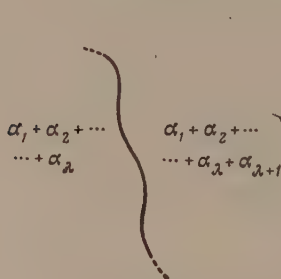


Рис. 2

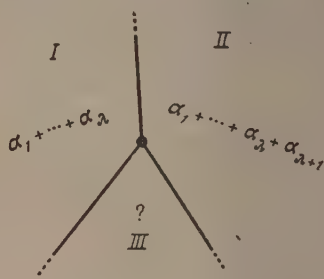


Рис. 3

Двумерная диаграмма равновесия, только что рассмотренная нами, представляет собой простейший тип двумерной диаграммы равновесия. Во всех других, более сложных случаях границы между областями разделения представляют собой уже не одну линию, а некоторый расположенный на поверхности диаграммы равновесия комплекс линий и точек (так называемый граф [4]). Этот комплекс линий и точек может быть [4] полностью разомкнутым, частично разомкнутым и сомкнутым.

Не обязательно требуется исследовать сразу весь комплекс границ между областями разделения, чтобы установить определенные закономерности, присущие этому комплексу. Пользуясь правилом о соприкасающихся областях разделения, мы исследуем окрестности точек, в которых пересекаются (или сходятся) по несколько линий рассматриваемого комплекса, и установим ряд общих закономерностей. Тем самым мы исследуем в то же время вопрос об областях разделения, граничащих между собой через точки.

Покажем прежде всего, что в неузловых сечениях диаграммы равновесия в одной точке не могут сходиться три линии (рис. 3).

Легко убедиться по рис. 3, что невозможно подобрать такой состав фаз в области III, чтобы он удовлетворял правилу о соприкасающихся областях разделения. В самом деле, применяя это правило к областям I и III, легко определить, что в области III возможны лишь следующие три состава фаз:

1) $(\alpha_1 + \dots + \alpha_n + \alpha_{n+1})$, т. е. такой же состав, как в области II, или 2) $(\alpha_1 + \dots + \alpha_n + \alpha_{n+2})$, где α_{n+2} отлично от α_{n+1} , или, наконец, 3) $(\alpha_1 + \dots + \alpha_{i-1} + \alpha_{i+1} + \dots + \alpha_n)$, т. е. отсутствует одна из фаз, имеющихся в области I. Но ни одна из этих комбинаций не удовлетворяет правилу о соприкасающихся областях разделения, если рассмотреть затем при его помощи переход из области III в область II. Таким образом, первый вывод, который мы можем сделать, заключается в том, что на всех двумерных диаграммах равновесия в одной точке сходятся не менее чем четыре линии, исключая тривиальный случай, когда в одной точке сходятся две линии, т. е. попросту точка лежит на некоторой непрерывной (в топологическом смысле) линии.

Перейдем к рассмотрению случая, когда в одной точке сходится некоторое количество линий, большее трех (рис. 4). На рис. 4 в точке O сходится m лучей: $OO_1, OO_2, OO_3, OO_4, OO_5, OO_6, \dots, OO_m$. Области, представляющие собой секторы, имеющие все одну общую точку — точку O . Каждая область разделения граничит через линии с двумя соседними областями разделения и через точку O со всеми остальными областями разделения.

Рассмотрим сначала случай, когда все упомянутые области разделения обладают различными составами фаз.

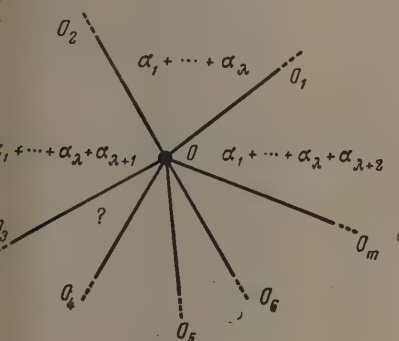


Рис. 4

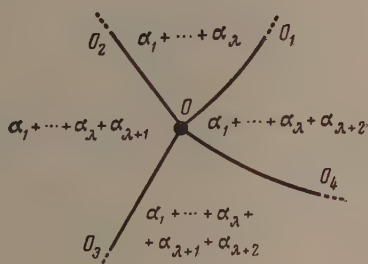


Рис. 5

Пусть во всех областях разделения содержится не меньше чем по λ фаз*. Выберем один из секторов, содержащих λ фаз. Пусть на рис. 4 это будет сектор O_1OO_2 . Так как ни в одном секторе не может быть, согласно нашему предположению, меньше чем по λ фаз, и не могут быть одинаковые составы фаз, то, следовательно, в секторах O_2OO_3 и OO_m , прилегающих к сектору O_1OO_2 , могут быть лишь такие составы фаз: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1}$ и $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+2}$, где $\alpha_{\lambda+1}$ отлично от $\alpha_{\lambda+2}$ (рис. 4). В этом случае, как легко убедиться, при $m > 4$ нам не удается подобрать такой состав остальных областей разделения, который удовлетворял бы правилу о соприкасающихся областях разделения.

Действительно, рассматривая при помощи этого правила переход из сектора O_2OO_3 в сектор O_3OO_4 , мы получим, что в секторе O_3OO_4 возможны лишь следующие составы фаз: 1) $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$, или $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+3}$, где $\alpha_{\lambda+3}$ отлично от $\alpha_{\lambda+2}$, или 3) $\alpha_1 + \dots + \alpha_{i-1} + \alpha_{i+1} + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1}$, т. е. отсутствует одна из фаз — (i -я), держащаяся в секторе O_1OO_2 , или, наконец, 4) $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda$, т. е. такой же состав фаз, как и в секторе O_1OO_2 . Последний из указанных вариантов (четвертый) не приемлем согласно нашему предположению, что рассматриваемые области разделения обладают различным составом фаз. Второй и третий из указанных вариантов удовлетворяют правилу соприкасающихся областей разделения, если мы рассмотрим переходы через точку O из сектора O_3OO_4 в сектор O_1OO_2 , но не удовлетворяют никаким переходам из сектора O_3OO_4 в сектор O_1OO_m (для последних переходов получается $R_1 < 0$). Наконец, первый из указанных вариантов удовлетворяет этому правилу, если рассмотреть при его помощи переход из сектора O_3OO_4 в сектор O_1OO_2 через точку O , и удовлетворяет ему, если только секторы O_1OO_m и O_3OO_4 граничат между собой через точку (точку O), а через линию. Последнее возможно в двух случаях: если $m = 4$ (рис. 5) или если на некотором удалении от точки

* Сделанное предположение, очевидно, несколько не нарушает общности последующих рассуждений.

О линии $OO_4, OO_5, OO_6, \dots, OO_m$ сходятся, как показано на рис. 6. Однако в случае, изображенном на рис. 6, невозможно подобрать состав в области разделения $OO_4O'O_5O$, который бы удовлетворял правилу о соприкасающихся областях разделения для переходов в область разделения $O_3OO_4O'O''$ и в область разделения O_1OO_2 . Рассматривая переходы из области разделения $O_3OO_4O'O''$ в область разделения $OO_4O'O_5O$, мы получим, что в области разделения $OO_4O'O_5O$ возможны лишь следующие составы фаз: 1) $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2} + \alpha_{\lambda+3} + \dots + \alpha_{\lambda+8}$ от-
 2) $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1}$, или
 3) $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$, или
 4) $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$. Но все возможные варианты составов не удовлетворяют правилу о соприкасающихся областях разделения, если рассматривать при его помощи переход из области разделения $OO_4O'O_5O$ в область разделения O_1OO_2 через точку O .

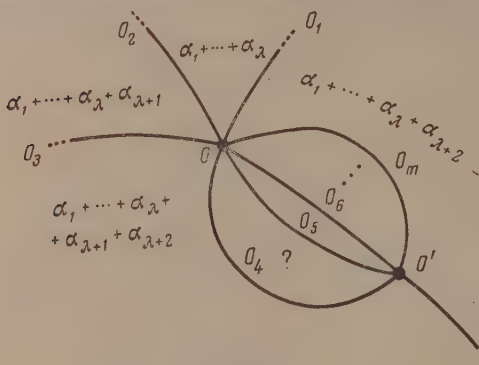


Рис. 6

тается только сделать вывод, что в двумерных неузловых сечениях все $m = 4^*$, а фазы распределяются в области разделения единственным возможным образом, как показано на рис. 5.

Все сказанное относилось к тому случаю, когда все области разделения, прилегающие к точке O , обладают различными составами фаз. Рассмотрим теперь тот случай, когда некоторая часть областей разделения имеет один и тот же состав фаз. Области разделения, обладающие одним составом фаз, не могут граничить между собой, как это следует из правила о соприкасающихся областях разделения, ни через точку (например, точку O), ни через линию, а должны, следовательно, сливаться на некотором удалении от точки O в одну область разделения. В результате должны получиться некоторые петлеобразные фигуры. Указанные фигуры будут формально противоречить правилу о соприкасающихся областях разделения. Однако если учесть математические уравнения границ между областями разделения, из которых вытекает данное правило [1, 2], то может быть показано, что подобные петлеобразные фигуры не могут существовать на реальных двумерных диаграммах равновесия**. Таким образом на реальных двумерных диаграммах равновесия осуществляется обычно лишь один вариант пересечения линий двумерных диаграмм равновесия в одной точке, представленной на рис. 5. Ввиду этого мы рассмотрим данный вариант особенно подробно. Рассмотрение его будем проводить при помощи рис. 5, на котором исследуемый вариант представлен в наиболее общем виде.

* Для частного случая двойных и тройных систем — ср. [7], стр. 192—193. Следует однако, заметить, что «правило четырех линий в точке» было высказано Д. А. Петровым исключительно для частного случая точек, лежащих на моновариантных линиях в двумерных сечениях двойных и тройных систем. При этом Д. А. Петровым не было обращено внимания на то обстоятельство, что «правило четырех линий в точке» применяется для упомянутых сечений не только для точек, лежащих на моновариантных линиях, но и для всех остальных точек.

** Петлеобразные фигуры встречаются иногда на двумерных диаграммах равновесия в случаях, когда имеет место ограниченная растворимость при наличии критической точки (см., например, [7], рис. 196 и 211). Однако последний случай не имеет никакого отношения к тем, которые являются предметом нашего рассмотрения, ввиду наличия критической точки.

Прежде всего заметим, что представленная на рис. 5 фигура топологически эквивалентна полностью разомкнутому комплексу линий и поверхностей в двумерном пространстве с одной центральной точкой, образуемому в результате пересечения в точке O двух прямых O_1O_3 и O_2O_4 . Фигура (рис. 5) включает в себя одну центральную точку (точку O), четыре линии (луча), исходящих из этой точки (лучи OO_1 , OO_2 , OO_3 и OO_4), четыре поверхности, натянутых на эти лучи (поверхности O_1OO_2 , O_2OO_3 , O_3OO_4 и O_4OO_1). Упомянутые четыре поверхности отвечают соответственно четырем областям разделения, имеющим одну общую точку — точку O . Так, в рассматриваемом случае общую точку на двумерной диаграмме равновесия могут иметь только четыре области разделения.

Далее заметим, что фазы распределяются в указанных четырех областях разделения совершенно определенным образом — по правилу, которое мы назовем «правилом креста». Именно, из этих четырех областей разделения всегда имеется одна область, в которой число фаз наименьшее. К этой области разделения примыкают две соседние области равновесия с равным числом фаз (на единицу большим, чем в первой области разделения), в которых содержатся те же фазы, что и в первой области разделения, плюс еще по одной фазе: $\alpha_{\lambda+1}$ или $\alpha_{\lambda+2}$ (рис. 5). Наконец, имеется четвертая область разделения с наибольшим количеством фаз (на две фазы больше, чем в первой области разделения, на одну фазу больше, чем во второй и в третьей областях разделения), в которой содержатся те же фазы, что и в первой области разделения, плюс еще две фазы: $\alpha_{\lambda+1}$ и $\alpha_{\lambda+2}$.

Используя, «правило креста», мы можем в подобных случаях, зная состав фаз в любых трех областях разделения из четырех, немедленно и совершенно однозначно находить состав фаз в четвертой области разделения. Учитывая сказанное о «правиле креста», легко выделить для данного случая ядро, т. е. совокупность фаз, принадлежащих всем четырем областям разделения. Ядром будет, очевидно, являться состав фаз в области разделения с минимальным количеством фаз, т. е. $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_\lambda$ (рис. 5). Если мы отбросим мысленно ядро из всех четырех областей разделения, то в одной области разделения останутся две фазы $\alpha_{\lambda+1}$ и $\alpha_{\lambda+2}$, в двух областях разделения останется по одной фазе $\alpha_{\lambda+1}$ или $\alpha_{\lambda+2}$ и, наконец, в одной области разделения никаких фаз не остается.

Легко заметить, что это распределение фаз по областям разделения не случайно: а именно, имеется C_2^2 областей разделения, обладающих такими составами, представляющими собой указанное ядро плюс сочетания из двух фаз $\alpha_{\lambda+1}$ и $\alpha_{\lambda+2}$ по две фазы (очевидно, что такое сочетание возможно только одно: $\alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$ и таких областей разделения имеется только одна, ибо $C_2^2 = 1$). Далее, имеется C_2^1 областей разделения, обладающих составами, представляющими собой данное ядро плюс различные сочетания из фаз $\alpha_{\lambda+1}$ и $\alpha_{\lambda+2}$ по одной фазе. Таких областей разделения имеется две ($C_2^1 = 2$), одна из них обладает составом $\alpha_{\lambda+1}$, а другая составом $\alpha_{\lambda+2}$. Наконец, имеется $C_2^0 = 1$ — одна область разделения, в которой, кроме ядра, фаз $\alpha_{\lambda+1}$ и $\alpha_{\lambda+2}$ не содержится (что можно трактовать как нулевое сочетание указанных фаз).

В заключение настоящего раздела заметим следующее. Мы исследовали вопрос о пересечении линий двумерных диаграмм равновесия и выяснили, что в случае реальных диаграмм равновесия в одной точке обычно сходится только по четыре линии, при этом состав фаз соответствующих областей разделения подчиняется «правилу креста». Тем самым выясняется общая структура в целом любого комплекса двумерных диаграмм равновесия, независимо от степени его сложности. Каждый такой комплекс представляет собой совокупность проходящих без пересечения или взаимно пересекающихся между собой линий, причем в каждой точке сходятся ровно по четыре линии. Число линий, уходящих на бесконечность

или на координатный остоу, в этом случае согласно топологической теореме Липшица и Дюржеа [4] всегда четно. Взаимно пересекающиеся линии могут образовывать треугольники, четырехугольники и т. п., из каждой вершины которых выходит по две линии.

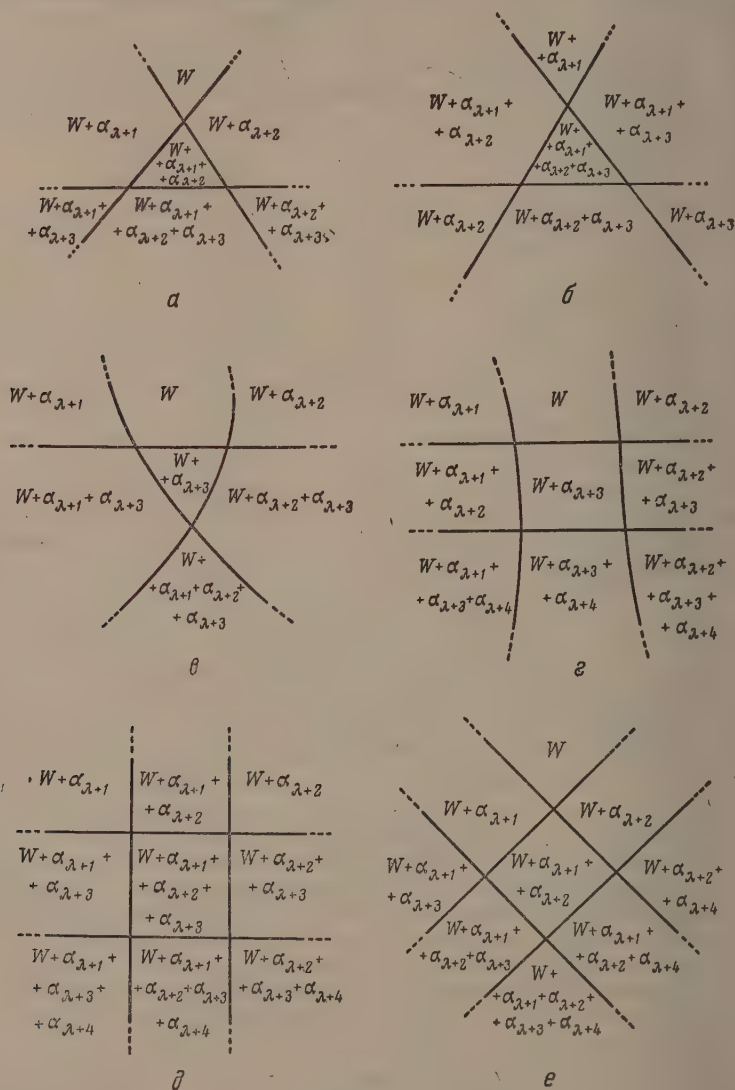


Рис. 7

Некоторые типичные случаи распределения фаз по областям разделения для треугольных и четырехугольных пересечений приведены нами на рис. 7, *a*, *б*, *в*, *г*, *д*, *е*. Буквой W на этих рисунках обозначена совокупность фаз, принадлежащих всем областям разделения (т. е. ядро).

ТРЕХМЕРНЫЕ ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ

Переходя к рассмотрению трехмерных диаграмм равновесия, мы прежде всего отметим, что в таких диаграммах равновесия границами между областями разделения могут служить поверхности, линии и точки. Случай

а границами служат поверхности (плоскости) и линии (рис. 8 и 9), видно, совершенно аналогичен уже рассмотренным нами случаям, а в двумерной диаграмме равновесия области разделения границат ду собой через линии или точки (рис. 2 и 5). При переходе от двумер-

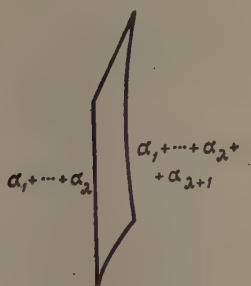


Рис. 8

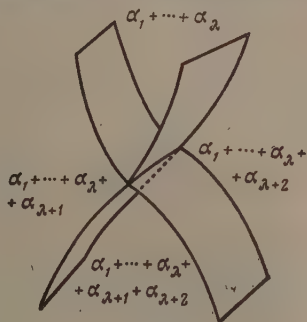


Рис. 9

диаграмм равновесия к трехмерным все геометрические элементы 2 и 5 увеличивают соответственно свою размерность на единицу: точки превращаются в линии, линии — в поверхности, поверхности — в объемы. Все же остальное остается неизменным (ср. рис. 8 и 9 с рис. 2 и

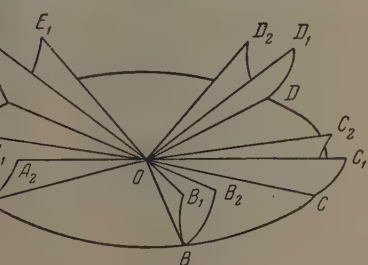


Рис. 10

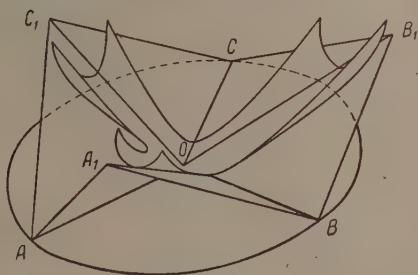


Рис. 11

Таким образом в трехмерных диаграммах равновесия через одну поверхность могут граничить только две области разделения, через одну же линию могут граничить (попарно) только четыре области разделения, причем составы фаз в последних областях разделения подчиняются правилу креста».

Рассмотрим теперь трехмерную диаграмму равновесия, представляющую собой полностью разомкнутый комплекс (граф) объемов, поверхностей и линий с одной центральной точкой (все линии исходят из этой точки) и покажем, что этот комплекс должен быть топологически эквивалентен фигуре из трех взаимно перпендикулярных и пересекающихся плоскостей (рис. 12 и 13).

Согласно сказанному выше в рассматриваемом комплексе (как и вообще в трехмерных диаграммах равновесия) от каждой линии отходит по две поверхности (ср. с рис. 9). Поэтому отдельный трехмерный элемент рассматриваемого комплекса, развернутый на плоскость, имеет вид, изображенный для примера на рис. 10.

Предположим, что этот трехмерный элемент, развернутый на плоскость, соответствует области разделения с наименьшим числом фаз (λ фаз) и областью с составом $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda$. Таким образом на рис. 10 ниже горизонтальной плоскости лежит область разделения с составом $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda$. Так как эта

область разделения по условию обладает наименьшим числом фаз (может быть области разделения, с таким же или большим числом фаз, по меньшему), то, как следует из правила о соприкасающихся областях разделения, выше горизонтальной плоскости на рис. 10 лежат области разделения, в которых содержится по $\lambda + 1$ (области разделения A_2AOB , B_2BOCC_1 , C_2CDD_1 и т. д.) и по $\lambda + 2$ фаз (области разделения OA_1A_2 , OB_1BB_2 , OC_1CC_2 и т. д.). В последних областях разделения (с $\lambda + 2$ фазами) состав фаз однозначно определяется по «правилу креста», если известны составы фаз в прилегающих сбоку областях разделения (с $\lambda + 1$ фазами). Кроме того, по тому же «правилу креста» в двух соседних областях разделения с $\lambda + 1$ фазами (например, в области разделения A_2AOB и B_2BOCC_1 , B_2BOCC_1 и C_2CDD_1 и т. д.) должны быть различные составы фаз.

Докажем теперь, что все области разделения A_2AOBB_1 , B_2BOC и т. д. обладают различными составами фаз. Предположим обратное, две из этих областей разделения (например, A_2AOBB_1 и D_2DOEE_1 , рис. 2) обладают одинаковым составом фаз: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1}$. Эти области разделения имеют общую точку O , но не могут, как следует из правила о соприкасающихся областях разделения, граничить через эту точку, могут также граничить ни через линию, ни через поверхность, а должны сливаться в одну область разделения. Так как мы рассматриваем полностью разомкнутый комплекс, все линии и поверхности которых уходят на бесконечность или на координатный остов, то, следовательно, упомянутые области разделения могут сливаться только в центре данного комплекса — при точке O ; в противном же случае их слияние невозможно. Рассмотрим сперва случай, когда области разделения E_2EOA_1 и C_2CDD_1 , граничащие с областью разделения D_2DOEE_1 через линии OD и OE (рис. 10), обладают разными составами, например, $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+2}$ и $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+3}$. Тогда области разделения OE_1E_2 и OD_1DD_2 обладают по «правилу креста» составами: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$ и $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+3}$ и не могут граничить между собой ни через точку (точку O), ни через поверхность, а должны граничить между собой через линию, исходящую из точки O . Но в этом случае области разделения A_2AOBB_1 и D_2DOEE_1 не могут сливаться, а должны граничить между собой через эту же линию или через точку O , что невозможно. Если же области разделения E_2EOA_1 , C_2CDD_1 сами обладают одинаковым составом фаз, то эти области разделения не могут граничить ни через точку (точку O), ни через линию, исходящую из точки O , ни через поверхность, а должны сливаться между собой. Но если сливаются области разделения E_2EOA_1 , C_2CDD_1 , то не могут сливаться между собой области разделения A_2AOBB_1 и D_2DOEE_1 , что противоречит первоначальному предположению.

Итак, мы доказали, что все области разделения A_2AOBB_1 , B_2BOC и т. д. обладают различными составами фаз, соответственно: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1}$, $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+2}$ и т. д. Отсюда, в свою очередь, следует по «правилу креста», что области разделения OA_1A_2 , OB_1B_2 и т. д. обладают, соответственно, следующими составами фаз: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$, $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+3}$ и т. д. Все области разделения обладают общей точкой — точкой O . Следовательно, они могут не граничить между собой хотя бы через точку (или линию, или поверхность). Сливаться между собой они не могут, так как обладают различными составами фаз. С другой стороны, как легко убедиться, применяя правило о соприкасающихся областях разделения при данных составах рассматриваемых областей разделения, соседние области разделения (например, области разделения OA_1A_2 и OB_1B_2 , OB_1B_2 и OC_1C_2 и т. д.) могут граничить между собой только через линии; соседние же области разделения (например, области разделения OA_1A_2

CC_2 или области разделения OB_1BB_2 и OE_1EE_2 и т. п.) не могут считаться между собой ни через поверхность, ни через линию, ни через точку. Удовлетворить всем этим условиям возможно только в том случае, если положить, что областей разделения с $\lambda + 2$ фазами (OA_1AA_2 , BB_2 и т. д.) всего три, и соседние из этих областей разделения граничат между собой через линии (рис. 11).

На рис. 11 области разделения OA_1AB , OB_1BC и OC_1CA обладают соответственно, составами: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1}$, $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+2}$ и $\dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+3}$ и граничат между собой через линии OA , OB и OC ; области разделения OAC_1A_1 , OBA_1B_1 и OC_1C_1 обладают соответственно составами: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+3}$, $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$ и $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+2} + \alpha_{\lambda+3}$ и граничат между собой через линии OA_1 , OB_1 , OC_1 .

Фигуру, изображенную на рис. 11, можно достроить, очевидно, только так, что это показано на рис. 12, вытягивая бесконечность намеченные на рис. 11 поверхности (рис. 12).

Над конусом $OA_1B_1C_1$ (над линиями OA_1 , OB_1 и OC_1) лежит область разделения, имеющая по правилу креста состав: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2} + \alpha_{\lambda+3}$.

Область разделения граничит через точку O с областью разделения, лежащей ниже горизонтальной плоскости $OABC$ и имеющей состав $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda$, что находится в полном соответствии с правилом о соприкасающихся областях разделения. Легко видеть, что выше конуса $OA_1B_1C_1$ не может находиться никаких других

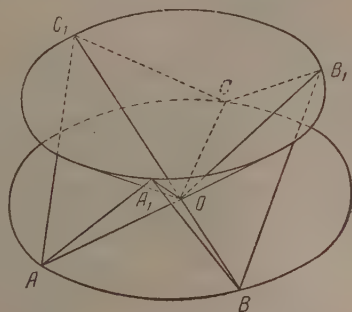


Рис. 12

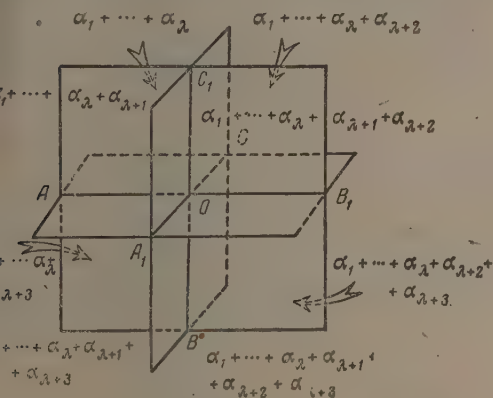


Рис. 13

Таким образом, если трехмерная диаграмма равновесия представляет собой разомкнутый комплекс с одной центральной точкой (все линии комплекса исходят из этой точки), то этот комплекс может быть только таким, как показано на рис. 12 и размещение фаз по областям разделения в этом комплексе может быть тоже только таким, как было нами указано на рис. 13. Очевидно, что комплекс, изображенный на рис. 12, логически эквивалентен пересечению трех взаимно перпендикулярных плоскостей (рис. 13), что и требовалось доказать.

Эта фигура (рис. 12 или 13) имеет одну точку — точку O , через которую начинаются попарно восемь трехмерных областей разделения, шесть линий —

ниже горизонтальной плоскости $OABC$ и имеющей состав $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda$, что находится в полном соответствии с правилом о соприкасающихся областях разделения. Легко видеть, что выше конуса $OA_1B_1C_1$ не может находиться никаких других областей разделения. Действительно, эти области разделения должны были бы также граничить через точку O с областью разделения $OABC$. С другой стороны, по крайней мере, одна из этих областей разделения должна была бы иметь состав, отличающийся на одну какую-нибудь фазу от состава $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2} + \alpha_{\lambda+3}$. Из правила о соприкасающихся областях разделения следует, что удовлетворить этим требованиям невозможно.

линии OA, OB, OC, OA_1, OB_1 и OC_1 , через каждую из которых грани попарно по четыре области разделения и 12 поверхностей (плоскостей) натянутых на эти линии, через каждую из которых граничат по две области разделения. Каждая отдельная область разделения имеет одну ($C_3^0 = 1$) точку (эта точка для всех областей разделения одна и та же — точка O), три ($C_3^1 = 3$) линии, три ($C_3^2 = 3$) поверхности (плоскости) и, наконец, один ($C_3^3 = 1$) трехмерный объем, совпадающий с самой областью разделения.

Гидром служит в данном случае, очевидно, совокупность фаз: $\alpha_1 + \dots + \alpha_\lambda$. Если мы мысленно отбросим из каждой области разделения эту совокупность фаз, то мы получим одну ($C_3^0 = 1$) область разделения, обладающую составом $\alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2} + \alpha_{\lambda+3}$, представляющим собой сочетание трех фаз $\alpha_{\lambda+1}$, $\alpha_{\lambda+2}$ и $\alpha_{\lambda+3}$ по три фазы. Далее, мы получим три ($C_3^2 = 3$) области разделения, обладающие составами $\alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+2}$, $\alpha_{\lambda+1} + \alpha_{\lambda+3}$ и $\alpha_{\lambda+2} + \alpha_{\lambda+3}$, представляющими собой различные сочетания фаз $\alpha_{\lambda+1}$, $\alpha_{\lambda+2}$ и $\alpha_{\lambda+3}$ по две фазы. Далее, мы получим три ($C_3^1 = 3$) области разделения, обладающие составами: $\alpha_{\lambda+1}$, $\alpha_{\lambda+2}$ и $\alpha_{\lambda+3}$, представляющим собой сочетания из упомянутых трех фаз по одной фазе. Наконец мы получим одну ($C_3^0 = 1$) область разделения, в которой фаз $\alpha_{\lambda+1}$, $\alpha_{\lambda+2}$ и $\alpha_{\lambda+3}$ не содержится, что можно рассматривать как нулевое сочетание из этих фаз.

Мы рассмотрели простейшие типы трехмерных диаграмм равновесия. Во всех других, более сложных случаях комплекс трехмерных диаграмм равновесия представляет собой совокупность определенного числа точек, линий, поверхностей и объемов как замкнутых, так и незамкнутых. Однако оказывается, что обычно для реальных трехмерных диаграмм равновесия имеет место следующее условие: окрестности точек комплексов таких диаграмм равновесия и размещение фаз в прилегающих к данным точкам областях разделения имеют вид, рассмотренный нами выше и изображенный на рис. 12 и 13, окрестности линий и размещение фаз в прилегающих к этим линиям областях разделения имеют вид, изображенный на рис. 9, и, наконец, размещение фаз в областях разделения, граничащих между собой через поверхность (плоскость), происходит так, как показано на рис. 8.

Возможно представить себе другие двумерные и трехмерные геометрические фигуры, кроме изображенных на рис. 5, 7, 8, 9, 12 и 13, с соответствующим размещением фаз в областях разделения, которое удовлетворяло бы правилу о соприкасающихся областях разделения. Но на реальных диаграммах равновесия они обычно не осуществляются. Подтверждением этого могут служить многочисленные диаграммы равновесия конкретных физико-химических систем, приведенные в известной монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина [5], а также в монографиях Г. Мазинга [6] и Д. А. Петрова [7].

ВЫВОДЫ

1. Проведено топологическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем и их неузловых сечений при помощи правила о соприкасающихся областях разделения (1) — (4) [1—3].

2. При помощи правила о соприкасающихся областях разделения топологически изучены одно- и двумерные диаграммы равновесия и сечения.

3. Топологически изучены пересечения линий двумерных диаграмм равновесия и сечений в одной точке.

4. Рассмотрено распределение фаз: химических соединений (дальтонидах), промежуточных растворов (бертоллидов), собственно растворов — жидких, твердых и газообразных, а также чистых компонентов по областям разделения в указанных диаграммах равновесия и сечениях.

5. Для двумерных диаграмм равновесия и сечений получено и сформулировано «правило креста», определяющее распределение фаз по областям расслоения, граничащим между собой через точку.
6. Исследованы при помощи правила о соприкасающихся областях деления трехмерные диаграммы равновесия и неузловые сечения.
7. Для трехмерных диаграмм равновесия и сечений топологически описаны фигуры, соответствующие областям разделения, которые граничат между собой через точку, линию и поверхность.
8. Изучено распределение фаз в указанных областях разделения.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
6.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Палатник и А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 29, 1784, 1955.
2. С. Палатник и А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 29, 2054, 1955.
3. С. Палатник и А. И. Ландау, ДАН, 102, 125, 1955.
4. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд-во АН СССР, 1940.
5. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.
6. Мазинг, Тройные системы, ОНТИ, 1935.
7. А. Петров, Тройные системы. Изд-во АН СССР, 1953.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХАТОМНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ, МОЛЕКУЛЫ КОТОРЫХ НАХОДЯТСЯ В ²П СОСТОЯНИИ. I

Г. А. Хачкурузов и Б. И. Броунштейн

Известно, что термодинамические потенциалы могут быть выражены через статистическую сумму по состояниям и ее производные по температуре [1]. Для идеальных газов внутренняя энергия молекул не связана с энергией их поступательного движения. Поэтому статистическая сумма для идеальных газов может быть вычислена по формуле:

$$Q = Q_{\text{пост}} \sum_i g_i \exp \{-hcT_i/kT\} Q_{\text{к.в.}}^{(i)}. \quad (1)$$

Здесь T_i — энергетический уровень (терм) i -го электронного состояния молекулы, $Q_{\text{к.в.}}^{(i)}$ — статистическая сумма по колебательным и вращательным степеням свободы молекул для i -го электронного состояния, g_i — статистический вес соответствующего состояния. В случаях, когда величины $Q_{\text{к.в.}}^{(i)}$ для ряда (низших) электронных состояний мало отличаются друг от друга и когда энергия первого возбужденного электронного состояния достаточно велика, формула (1) может быть записана в более простом виде:

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{к.в.}} Q_{\text{эл}}, \quad (2)$$

где $Q_{\text{эл}} = \sum_i g_i \exp \{-hcT_i/kT\}$ — статистическая сумма по электронным состояниям молекулы и $Q_{\text{к.в.}}$ — статистическая сумма по колебательным и вращательным степеням свободы основного электронного состояния.

Рассмотрение эмпирического материала по спектрам двухатомных молекул [2, 3] показывает, что основные электронные состояния всех двухатомных молекул являются либо Σ , либо Π состояниями. При этом все Π состояния являются дуплетными за исключением молекулы C_2 , основное состояние которой триплетное ($^3\Pi$).

Поскольку в большинстве случаев расчет статистических сумм можно проводить по приближенной формуле (2), то наиболее важно для практических целей уметь рассчитывать колебательно-вращательные статистические суммы для Σ и $^2\Pi$ состояний. Соответствующие статистические суммы могут быть найдены методом непосредственного суммирования, что на практике связано с чрезвычайно громоздкими и трудоемкими вычислениями. Значительно более простым и удобным (и в то же время достаточно точным) является метод расчета термодинамических функций разработанный Гордоном и Барнес [4]. Однако эти авторы разработали свой метод применительно лишь к Σ состояниям и одному частному случаю $^2\Pi$ состояния (для регулярного состояния a — случая связи Гунда).

В настоящей работе выводятся формулы для вычисления термодинамических свойств двухатомных молекул для всех возможных $^2\Pi$ состояний по соответствующим спектральным данным. В работе даются расчетные формулы высокого и среднего классов точности. В первых сохранено суммирование только по колебательным уровням энергии. В формулах сред

о класса точности операция непосредственного суммирования по энергетическим уровням молекулы исключена полностью.

Следует отметить, что излагаемый ниже метод расчета термодинамических функций для $^2\Pi$ состояний может быть использован и в тех случаях, когда необходим точный учет возбужденных $^2\Pi$ состояний.

УРОВНИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В $^2\Pi$ СОСТОЯНИИ

Согласно квантовой механике, энергия колеблющегося ротатора зависит от двух квантовых чисел: колебательного квантового числа v и вращательного квантового числа J . Уровни колебательной энергии определяются только значениями квантового числа v , тогда как уровни вращательной энергии зависят от обоих квантовых чисел. Поэтому произвольный уровень колебательно-вращательной энергии двухатомной молекулы* $E(v, J)$ может быть представлен в следующем виде:

$$E(v, J) = G(v) + F_v(J), \quad (3)$$

$G(v)$ — терм колебательной энергии и $F_v(J)$ — терм вращательной энергии. Зависимость $G(v)$ от квантового числа v для ангармонического осциллятора представит обычно в форме ряда по степеням $(v + 1/2)$:

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 - \dots, \quad (4)$$

ω_e — частота колебания бесконечно малой амплитуды и x_e, y_e — константы ангармоничности. Что касается термина вращательной энергии, то выражение для $F_v(J)$ зависит от типа связи между векторами орбитального, спинного и ядерного моментов количества движения.

Величина энергии магнитного взаимодействия орбитального и спинного моментов количества движения равна $A\Lambda\Sigma$ [5], где A — константа связи, Λ и Σ — проекции орбитального и спинного моментов на ось двухатомной молекулы. Константа A может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от того, острый ли угол между векторами орбитального и спинного момента количества движения электронов острым или тупым. Случаи $A > 0$ и $A < 0$ называются, соответственно, регулярными и обращенными, для состояний двухатомной молекулы $\Lambda \neq 0$. Далее различают случаи сильной и слабой связи в зависимости от полного значения величины A . Критерием силы связи между орбитальным и новым моментом количества движения для двухатомных молекул в состояниях $\neq 0$ является абсолютная величина отношения константы связи A к вращательной константе B_v . Сильная связь между орбитальным и спинным моментом количества движения имеет место в случаях, когда $|A|/B_v \gg 4$, которым соответствует в векторной модели a случай связи Гунда. Случаю слабой связи ($|A|/B_v \ll 1$) соответствует b случай связи Гунда.

Общее выражение для термов вращательной энергии молекул в $^2\Pi$ состояниях любых значений отношения $|A|/B_v$ было получено Хиллом и Ван-Флеком [6]. Формулы с поправкой на центробежное растяжение, согласно [2], имеют следующий вид:

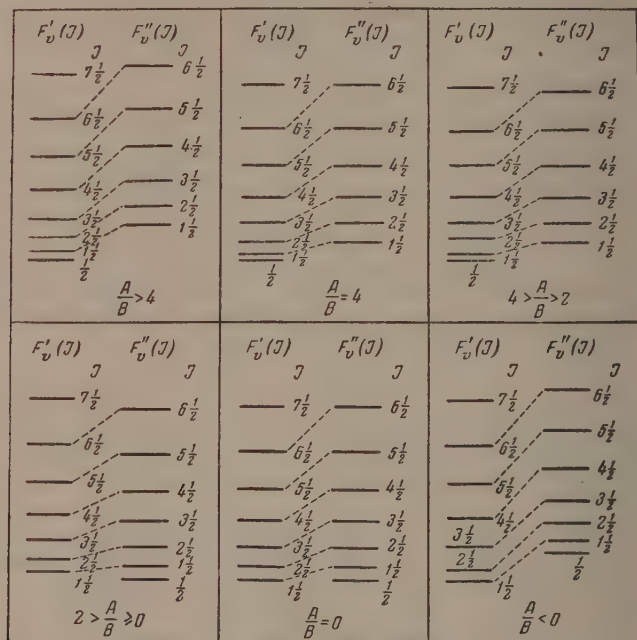
$$\begin{aligned} F'_v(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - 1 - \sqrt{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A^2}{4B_v^2} - \frac{A}{B_v}} \right] - D_v J^4, \\ F''_v(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - 1 + \sqrt{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A^2}{4B_v^2} - \frac{A}{B_v}} \right] - D_v (J + 1)^4, \end{aligned} \quad (5)$$

B_v и D_v — вращательные постоянные, зависящие от колебательного квантового числа v . Терм $F'_v(J)$ соответствует $^2\Pi_{1/2}$ подсостоянию ($\Sigma = -1/2$; $\Omega = 1/2$). Терм $F''_v(J)$ соответствует $^2\Pi_{3/2}$ подсостоянию ($\Sigma = +1/2$; $\Omega = 3/2$). Порядок расположения уровней вращательной энергии в подсостояниях $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$ при различных значениях отношения A/B_v изображен на рисунке**.

* Для данного электронного состояния.

** Рисунок выполнен на основании точных расчетов по формулам (5) для $A/B = 10, 1, 0$ и -1 с учетом требований общей теории [7, 2].

Как следует из рисунка, во всех $^2\Pi$ состояниях уровни вращательной энергии $^2\Pi$ подсостояния ($F'_v(J)$) ниже соответствующих уровней $^2\Pi_{3/2}$ подсостояния ($F''_v(J)$)*. Однако зависимости от величины отношения A/B уровень вращательной энергии, отвечающий значению $J = 1/2$, может оказаться, либо в системе уровней F'_v , либо в системе уровней F''_v . Когда $A/B > 2$, этот уровень принадлежит $^2\Pi_{1/2}$ подсостоянию, а при $A/B < 2$



Уровни вращательной энергии двухатомных молекул в $^2\Pi$ состоянии

$^2\Pi_{3/2}$ подсостоянию. В то же время для случаев $A/B \geq 0$ (случаи регулярного $^2\Pi$ состояния) этот уровень является уровнем минимальной вращательной энергии молекулы, а для случаев $A/B < 0$ (случаи обращенного $^2\Pi$ состояния) уровнем минимальной вращательной энергии является уровень, соответствующий $J = 3/2$.

Указанные особенности в расположении уровней вращательной энергии необходимо учесть при составлении общих выражений для колебательно-вращательных статистических сумм для различных случаев $^2\Pi$ состояния.

В соответствии с различиями в расположении вращательных уровней в $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$ подсостояниях при составлении статистических сумм будем различать два типа случаев регулярных $^2\Pi$ состояний, отвечающих значениям $A/B > 2$ и $2 > A/B \geq 0$, и случаи обращенных $^2\Pi$ состояний, отвечающие значениям $A/B < 0$. Согласно рисунку, для первого типа случаев регулярных $^2\Pi$ состояний ($A/B > 2$) минимальной вращательной энергии соответствует уровень $F'_0(1/2)$, причем, согласно (5)

$$F'_0(1/2) = -(A/2) + B_0. \quad (6)$$

Для второго типа случаев регулярных $^2\Pi$ состояний ($2 > A/B \geq 0$) минимальной вращательной энергии соответствует уровень $F'_0(1/2)$, и со

* На рисунке уровни $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$ подсостояний, соответствующие одним и тем же значениям J , соединены пунктирными линиями.

сно (5)

$$F_0'(1/2) = -(A/2) + B_0. \quad (7)$$

случаях обращенных $^2\Pi$ состояний минимальной вращательной энергией является уровень $F_v'(3/2)$:

$$F_v'(3/2) = 3B_0 - \sqrt{4B_0^2 + (A^2/4)} - AB_0. \quad (8)$$

Поскольку при составлении выражений для статистической суммы учет энергии ведется от уровня с минимальной энергией, необходимо разделить величину «нулевой» энергии для различных случаев $^2\Pi$ состояний. Согласно (3), (6), (7), для случаев регулярных $^2\Pi$ состояний «нулевая» энергия равна

$$E_0^{(r)} = G(0) - (A/2) + B_0; \quad (9)$$

для случаев обращенных $^2\Pi$ состояний «нулевая» энергия, согласно (3), равна

$$E_0^{(i)} = G(0) + 3B_0 - \sqrt{4B_0^2 + (A^2/4)} - AB_0; \quad (10)$$

где $G(0)$ — «нулевая» колебательная энергия

$$G(0) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e - \dots \quad (11)$$

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СУММЫ ДЛЯ РЕГУЛЯРНЫХ И ОБРАЩЕННЫХ $^2\Pi$ СОСТОЯНИЙ

В соответствии с характером расположения уровней вращательной энергии между $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$ подсостояниями, рассмотренным выше, все случаи $^2\Pi$ состояний охватываются тремя выражениями статистической суммы по колебательным и вращательным уровням энергии: для регулярных состояний 1-го типа ($A/B > 2$) — $Q_{\text{к. в.}}^{(r_1)}$, для регулярных $^2\Pi$ состояний 2-го типа ($2 > A/2 \geq 0$) — $Q_{\text{к. в.}}^{(r_2)}$ и для обращенных $^2\Pi$ состояний ($A/B < 0$) — $Q_{\text{к. в.}}^{(i)}$.

Учитывая Λ — удвоение вращательных уровней $^2\Pi$ состояний и характер расположения уровней в случаях $A/B > 2$, $2 > A/2 \geq 0$ и $A/B < 0$ (рис. 1), имеем следующие выражения для $Q_{\text{к. в.}}^{(r_1)}$, $Q_{\text{к. в.}}^{(r_2)}$ и $Q_{\text{к. в.}}^{(i)}$:

$$Q_{\text{к. в.}}^{(r_1)} = \exp\left\{\frac{hc}{kT} E_0^{(r)}\right\} \sum_{v=0}^{v_m} \exp\left\{-\frac{hc}{kT} G(v)\right\} \times \\ \times \left[\sum_{J=1/2}^{J_m} 2(2J+1) \exp\left\{-\frac{hc}{kT} F_v'(J)\right\} + \sum_{J=3/2}^{J_m} 2(2J+1) \exp\left\{-\frac{hc}{kT} F_v''(J)\right\} \right], \quad (12)$$

$$Q_{\text{к. в.}}^{(r_2)} = \exp\left\{\frac{hc}{kT} E_0^{(r)}\right\} \sum_{v=0}^{v_m} \exp\left\{-\frac{hc}{kT} G(v)\right\} \times \\ \times \left[\sum_{J=1/2}^{J_m} 2(2J+1) \exp\left\{-\frac{hc}{kT} F_v'(J)\right\} + \sum_{J=3/2}^{J_m} 2(2J+1) \exp\left\{-\frac{hc}{kT} F_v''(J)\right\} \right]; \quad (13)$$

$$Q_{\kappa, \nu}^{(i)} = \exp \left\{ + \frac{hc}{kT} E_0^{(i)} \right\} \sum_{v=0}^{v_m} \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G(v) \right\} \times \\ \times \left[\sum_{J=1/2}^{J_m} 2(2J+1) \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} F'_v(J) \right\} + \sum_{J=1/2}^{J_m} 2(2J+1) \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} F''_v(J) \right\} \right], \quad (1)$$

где v_m — максимальное значение колебательного квантового числа, определяемое решением уравнения*

$$\frac{dG(v)}{dv} = 0,$$

и J_m — максимальное значение вращательного квантового числа J , в отношении которого известно, что $J_m \gg v_m^{**}$.

Введем в рассмотрение вспомогательную функцию:

$$Z_v^* = \sum_{J=1/2}^{J_m} \frac{2J+1}{2q_v} \left[\exp \left\{ - \frac{hc}{kT} F'_v(J) \right\} + \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} F''_v(J) \right\} \right] e^{-1/q_v}, \quad (15)$$

где

$$q_v = \frac{kT}{hcB_v}. \quad (16)$$

Через функцию Z_v^* и параметр q_v выражения (12)–(14) для $Q_{\kappa, \nu}^{(r_1)}$, $Q_{\kappa, \nu}^{(r_2)}$ и $Q_{\kappa, \nu}^{(i)}$ могут быть представлены в следующем виде:

$$Q_{\kappa, \nu}^{(r_1)} = 4 \exp \left\{ \frac{hc}{kT} E_0^{(r_1)} \right\} \sum_{v=0}^{v_m} \left[Z_v^* q_v e^{1/q_v} - \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} F'_v J \left(\frac{1}{2} \right) \right\} \right] \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G(v) \right\}$$

$$Q_{\kappa, \nu}^{(r_2)} = 4 \exp \left\{ \frac{hc}{kT} E_0^{(r_2)} \right\} \sum_{v=0}^{v_m} \left[Z_v^* q_v e^{1/q_v} - \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} F'_v J \left(\frac{1}{2} \right) \right\} \right] \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G(v) \right\}$$

$$Q_{\kappa, \nu}^{(i)} = 4 \exp \left\{ \frac{hc}{kT} E_0^{(i)} \right\} \sum_{v=0}^{v_m} \left[Z_v^* q_v e^{1/q_v} - \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} F'_v J \left(\frac{1}{2} \right) \right\} \right] \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G(v) \right\}$$

Согласно (5), в случае $A/B > 2$

$$F''_v(1/2) = (A/2) - B_v,$$

а при

$$2 > A/B > 0 \text{ и } A/B < 0:$$

$$F'_v(1/2) = (A/2) - B_v.$$

Поэтому $Q_{\kappa, \nu}^{(r_1)} = Q_{\kappa, \nu}^{(r_2)} = Q_{\kappa, \nu}^{(r)}$. Таким образом, статистические суммы для регулярного ($A/B \geq 0$) и обращенного ($A/B < 0$) состояний выражаются только двумя формулами:

$$Q_{\kappa, \nu}^{(r)} = 4 \exp \left\{ \frac{hc}{kT} E_0^{(r)} \right\} \sum_{v=0}^{v_m} \left[Z_v^* q_v e^{1/q_v} - \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} \left(\frac{A}{2} - B_v \right) \right\} \right] \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G(v) \right\}; \quad (17)$$

* Полагая в этом уравнении $G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2$, получим $v_m = (1/2x_e) - (1/2)$.

** Численная оценка J_m для дальнейшего не существенна.

$$Q_{\kappa, \nu}^{(i)} = 4 \exp \left\{ \frac{hc}{kT} E_0^{(i)} \right\} \sum_{v=0}^{v_m} \left[Z_v^* q_v e^{1/q_v} - \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} \left(\frac{A}{2} - B_v \right) \right\} \right] \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G(v) \right\}. \quad (18)$$

Согласно (9), (10), (16), выражения (17) и (18) для $Q_{\kappa, \nu}^{(r)}$ и $Q_{\kappa, \nu}^{(i)}$ можно привести к следующему виду:

$$Q_{\kappa, \nu}^{(r)} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} Z_v \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} [K_v^{(r)} + G_0(v)] \right\}, \quad (19)$$

$$Q_{\kappa, \nu}^{(i)} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} Z_v \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} [K_v^{(i)} + G_0(v)] \right\}, \quad (20)$$

где новые обозначения связаны с ранее введенными следующими соотношениями:

$$Z_v = q_v Z_v^* - e^{-Ahc/2kT}, \quad (21)$$

$$K_v^{(r)} = \frac{A}{2} - B_0 - B_v \quad (A > 0); \quad (22)$$

$$K_v^{(i)} = \sqrt{4B_0^2 + 1/4 A^2 - AB_0 - 3B_0 - B_v} \quad (A < 0); \quad (23)$$

$$G_0(v) = G(v) - G(0). \quad (24)$$

В формулах (19), (20) для $Q_{\kappa, \nu}^{(r)}$ и $Q_{\kappa, \nu}^{(i)}$ фактически сохраняется только суммирование по уровням колебательной энергии. Поэтому в расчетах, соответствующих высокому классу точности, статистические суммы $Q_{\kappa, \nu}^{(r)}$ и $Q_{\kappa, \nu}^{(i)}$ следует вычислять по формулам (19), (20). Выражения (19), (20) нетрудно привести к виду, допускающему применение для вычисления $Q_{\kappa, \nu}^{(r)}$ и $Q_{\kappa, \nu}^{(i)}$ табличной методики Гордона и Барнес [4]. При этом результаты расчета менее точны, чем непосредственно по формулам (19), (20), однако точность таких расчетов достаточна для большинства практических приложений.

Выражения (19), (20) для $Q_{\kappa, \nu}^{(r)}$ и $Q_{\kappa, \nu}^{(i)}$ запишем в виде:

$$Q_{\kappa, \nu}^{(r)} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} q_v z_v \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} K_v^{(r)} \right\} \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}, \\ Q_{\kappa, \nu}^{(i)} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} q_v z_v \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} K_v^{(i)} \right\} \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}, \quad (25)$$

$$z_v = \frac{Z_v}{q_v} = Z_v^* - \frac{1}{q_v} \exp \left\{ - \frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \right\}. \quad (26)$$

Поскольку в широком интервале температур величины $1/q_v$ и d_v много меньше единицы, постольку величины z_v , $\exp \left[- \frac{hc}{kT} K_v^{(r)} \right]$ и $\exp \left[- \frac{hc}{kT} K_v^{(i)} \right]$ могут считаться практически не зависящими от v .

Поэтому, пренебрегая зависимостью этих величин от v^* , получим вместо (25), (26) следующие формулы:

* Подобно тому как это делается в аналогичном случае в работе Гордона и Барнес [4]. Оценка точности расчетных формул в связи с этим упрощением будет дана следующей статье.

$$Q_{\kappa, \nu}^{(r)} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} q_v z_0 \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} K_0^{(r)} \right\} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}, \quad (2)$$

$$Q_{\kappa, \nu}^{(i)} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} q_v z_0 \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} K_0^{(i)} \right\} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}; \quad (2)$$

$$z_0 = Z_0^* - \frac{1}{q_0} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \right\}. \quad (2)$$

Следуя далее методике Гордона и Барнес [4], представим зависимость q_v от v в виде:

$$q_v = q_0 (1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2). \quad (2)$$

Подставляя значение $B_v = B_0 - \alpha_0 v + \gamma_0 v^2$ в формулу (16) и разлагая q_v в ряд Тейлора, получим

$$\beta_1 = \frac{\alpha_0}{B_0}, \quad \beta_2 = \frac{\alpha_0^2}{B_0^2} - \frac{\gamma_0}{B_0}. \quad (3)$$

Вводя выражение (29) в формулы (27), получим после преобразований:

$$Q_{\kappa, \nu}^{(r)} = 4z_0 \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} K_0^{(r)} \right\} q_0 (1 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2) Q_{\text{кол}}, \quad (3)$$

$$Q_{\kappa, \nu}^{(i)} = 4z_0 \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} K_0^{(i)} \right\} q_0 (1 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2) Q_{\text{кол}},$$

где

$$Q_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{v_m} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}, \quad \bar{v} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^m v \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}, \quad (3)$$

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_m} v^2 \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}.$$

Функции (32) табулированы Гордоном и Барнес [4], z_0 вычисляется по формулам (28) и (15).

ВЫЧИСЛЕНИЕ Z_v^*

Вспомогательная функция Z_v^* определена суммой (15).

Подставим в (15) вместо $F_v'(J)$ и $F_v''(J)$ соответствующие выражения (5) и заменим индекс суммирования J на $i = J + 1/2$. Тогда выражение (15) для Z_v^* можно будет записать в следующем виде*:

$$Z_v^* = \frac{2}{q_v} \sum_{i=0}^{i_m} i e^{-i^2 |q_v|} e^{i^2 |p_v|} \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{r_v + i^2}}{q_v} \right), \quad (3)$$

где q_v определено соотношением (16), а p_v , r_v — следующими соотношениями:

$$p_v = \frac{kT}{hcD_v} \quad \text{и} \quad r_v = -\frac{A}{B_v} \left(1 - \frac{A}{4B_v} \right). \quad (3)$$

* Принимая во внимание, что поправки на центробежное растяжение в формулах (5) учтены приближенно.

Разложения функций e^{i^4/p_v} и $\text{ch}\left(\frac{\sqrt{r_v + i^2}}{q_v}\right)$ в ряды Тейлора по степеням i имеют следующий вид:

$$e^{i^4/p_v} = 1 + \frac{i^4}{p_v} + \frac{i^8}{2p_v^2} + \dots, \quad (35)$$

$$\text{ch}\left(\frac{\sqrt{r_v + i^2}}{q_v}\right) = C_{0v} + C_{1v}i^2 + C_{2v}i^4 + \dots, \quad (36)$$

$$C_{nv} = \frac{1}{n!} \frac{d^n}{dr_v^n} \text{ch}\left(\frac{\sqrt{r_v}}{q_v}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (37)$$

значим

$$m_v = \frac{\sqrt{r_v}}{q_v} \quad (38)$$

выразим коэффициенты C_{nv} через функции f_{nv} , зависящие только от параметра m_v :

$$C_{0v} = f_{0v}; \quad C_{1v} = \frac{1}{2q_v \sqrt{r_v}} f_{1v}; \quad C_{2v} = \frac{1}{8q_v^2 r_v} f_{2v}, \quad (39)$$

$$\begin{aligned} f_{0v} &= \text{ch } m_v; \quad f_{1v} = \text{sh } m_v; \quad f_{2v} = f_{0v} - \frac{1}{m_v} f_{1v}; \\ f_{3v} &= \frac{1}{3} f_{1v} - \frac{1}{m_v} f_{2v}; \quad f_{4v} = \frac{1}{6} f_{2v} - \frac{5}{2m_v} f_{3v}, \dots \end{aligned} \quad (40)$$

Подставим разложения (35) и (36) в правую часть выражения (33) и Z_v^* . После перемножения и перемены порядка суммирования получим

$$Z_v^* = \frac{2}{q_v} \sum_{n=0}^{\infty} C_{nv}^* \sum_{i=0}^{i_m} i^{2n+1} e^{-i^2/q_v}, \quad (41)$$

$$\begin{aligned} C_{0v}^* &= C_{0v}; \quad C_{1v}^* = C_{1v}; \\ C_{2v}^* &= C_{2v} + \frac{1}{P_v} C_{0v}, \dots \end{aligned} \quad (42)$$

Применив формулу Эйлера, заменим внутренние суммы в (41) соответствующими интегралами:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{i_m} i e^{-i^2/q_v} &= \int_0^{\infty} x e^{-x^2/q_v} dx - \frac{1}{12} = \frac{1}{2} q_v - \frac{1}{12}; \\ \sum_{i=0}^{i_m} i^{2n+1} e^{-i^2/q_v} &= \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-x^2/q_v} dx = \frac{n!}{2} q_v^{n+1}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (43)$$

Выражения (43) для $\sum_{i=0}^{i_m} i^{2n+1} e^{-i^2/q_v}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) весьма точны при малых значениях n . По мере увеличения n точность выражений (43) ухудшается. Однако коэффициенты C_{nv}^* в выражении (41) для Z_v^* сильно убывают по мере возрастания n , ввиду чего неточность формул (43) при больших n практически несущественна. Заметим, что в работах [4, 9] для

замены суммирования по вращательным уровням интегрированием переменны формулы, эквивалентные (43).

Заменив внутренние суммы в (41) их выражениями (43), преобразуем (41), согласно (42), (39), (40), получим

$$Z_v^* = \sum_{n=0}^{\infty} f_{nv} M_{nv}, \quad (4)$$

где функции f_{nv} определены выше формулами (40), а для величин M_{nv} имеем следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} M_{0v} &= -\frac{1}{6q_v} + 1 + d_v + 3d_v^2 + \dots, \\ M_{1v} &= \gamma_v (1 + 3d_v + 15d_v^2 + \dots), \\ M_{2v} &= \gamma_v^2 (1 + 6d_v + 45d_v^2 + \dots), \\ M_{3v} &= 3\gamma_v^3 (1 + 10d_v + 105d_v^2 + \dots), \\ M_{4v} &= 6\gamma_v^4 (1 + 15d_v + 210d_v^2 + \dots), \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где величины γ_v и d_v определены формулами:

$$\gamma_v = \frac{1}{2\sqrt{r_v}}; \quad d_v = \frac{2D_v}{B_v} q_v. \quad (4)$$

Величины q_v и d_v , употребляемые в настоящей работе, определены так же как и в работе Гордона и Барнес [4].

Для вычисления значений термодинамических функций при не слишком высоких температурах (а именно для температур соответствующих условию $d_v \ll 1$), в выражениях (45) достаточно учесть несколько первых членов, так как последующие члены убывают пропорционально d_v^n . Для практических целей выражения (45) для M_{nv} могут использоваться в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} M_{0v} &= -\frac{1}{6q_v} + 1 + d_v + 3d_v^2, \\ M_{1v} &= \gamma_v (1 + 3d_v); \quad M_{2v} = \gamma_v^2 (1 + 6d_v); \\ M_{3v} &= 3\gamma_v^3; \quad M_{4v} = 6\gamma_v^4; \quad M_{5v} = M_{6v} = \dots = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Для вычисления значений функции f_{nv} целесообразно представить выражения (40) в форме степенных рядов по параметру m_v :

$$\left. \begin{aligned} f_{0v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{m_v^{2n}}{(2n)!} = 1 + \frac{m_v^2}{2} + \frac{m_v^4}{24} + \dots, \\ f_{1v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} m_v^{2n+1} = m_v \left[1 + \frac{m_v^2}{6} + \dots \right], \\ f_{2v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} m_v^{2n} = \frac{m_v^2}{3} \left[1 + \frac{m_v^2}{10} + \dots \right], \\ f_{3v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n}{3(2n+3)(2n+1)!} m_v^{2n+1} = \frac{m_v^3}{45} \left[1 + \frac{m_v^2}{14} + \dots \right], \\ f_{4v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n(n-1)}{3(2n+3)(2n+1)!} m_v^{2n} = \frac{m_v^4}{630} \left[1 + \frac{m_v^2}{18} + \dots \right], \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Наиболее употребляемыми термодинамическими функциями идеальных газов является S_T^0 — энтропия, F_T^0 — свободная энергия и C_v^0 — теплоемкость при постоянном объеме, отнесенные к стандартным условиям. Все остальные термодинамические функции могут быть выражены через S_T^0 , F_T^0 и C_v^0 . Обычно вместо F_T^0 вводят в рассмотрение термодинамический потенциал $F_T^* = -(F_T^0 - E_0^0) / T$, где E_0^0 — энергия газа при $T = 0$.

Как известно [1], S_T^0 и F_T^* выражаются через статистическую сумму следующими уравнениями:

$$F_T^* = R \ln Q; \quad (49)$$

$$S_T^0 = R \ln Q + RT \frac{d \ln Q}{dT}; \quad (50)$$

$$C_v = R \frac{d}{dT} \left[T^2 \frac{d \ln Q}{dT} \right]. \quad (51)$$

В достаточно большем числе случаев расчет статистических сумм можно проводить по приближенной формуле (2). Соответственно, выражения для S_T^0 и F_T^0 будут иметь вид:

$$F_T^* = F_{\text{пост}}^* + R \ln Q_{\text{к. в}} + F_{\text{эл}}^*$$

$$S_T^0 = S_{\text{пост}}^0 + S_{\text{к. в}}^0 + S_{\text{эл}}^0$$

Вычисление поступательных и электронных составляющих S_T и F_T^* не представляет труда и производится по известным формулам [1]. Поэтому рассмотрим выводы расчетных формул только для $S_{\text{к. в}}^0$ и $F_{\text{к. в}}^*$. Общие расчетные формулы для C_v мы не приводим ввиду их громоздкости.

Отметим, что расчетные формулы для $Q_{\text{к. в}}^{(r)}$ и $Q_{\text{к. в}}^{(i)}$ выведены нами с учетом статистических весов $^2\Pi$ состояний (дублетности и Λ -удвоения). Поэтому в данном случае $Q_{\text{эл}}$ следует вычислять по формуле:

$$Q_{\text{эл}} = \frac{1}{4} \sum_i q_i \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} T_i \right\}. \quad (52)$$

При расчетах, соответствующих высокому классу точности, в формулы (49) и (50) надо подставить значения $Q_{\text{к. в}}^{(r)}$ и $Q_{\text{к. в}}^{(i)}$, вычисленные по формулам (19) (20), и значения $T \frac{\partial Q_{\text{к. в}}}{\partial T}$, вычисляемые по формулам:

$$T \frac{dQ_{\text{к. в}}^{(r)}}{dT} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} \left\{ Z_v \frac{hc}{kT} [K_v^{(r)} + G_0(v)] + \right. \quad (53)$$

$$\left. + q_v \left(Z_v^* + T \frac{dZ_v^*}{dT} \right) - \frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \right\} \right\} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [K_v^{(r)} + G_0(v)] \right\},$$

$$T \frac{dQ_{\text{к. в}}^{(i)}}{dT} = 4 \sum_{v=0}^{v_m} \left\{ Z_v \frac{hc}{kT} [K_v^{(i)} + G_0(v)] + \right. \quad (54)$$

$$\left. + q_v \left(Z_v^* + T \frac{dZ_v^*}{dT} \right) - \frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \right\} \right\} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [K_v^{(i)} + G_0(v)] \right\}$$

$$T \frac{dZ_v^*}{dT} = \sum_{k=0}^{\infty} (f_{kv} \mu_{kv} - m_v M_{kv} \varphi_{kv}), \quad (55)$$

где

$$\mu_{kv} = T \frac{dM_{kv}}{dT}, \quad \varphi_{kv} = \frac{df_{kv}}{dm_v}.$$

Согласно (56), (47), (48), имеем следующие выражения для μ_{kv} и φ_{kv} :

$$\begin{aligned} \mu_{0v} &= \frac{1}{6q_v} + d_v + 6d_v^2; & \mu_{1v} &= 3\gamma_v d_v; & \mu_{2v} &= 6\gamma_v^2 d_v; \\ \mu_{3v} &= \mu_{4v} = \dots = 0; \\ \varphi_{0v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} m_v^{2n+1} = m_v \left(1 + \frac{1}{6} m_v^2 + \dots \right); \\ \varphi_{1v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} m_v^{2n} = 1 + \frac{1}{2} m_v^2 + \frac{1}{24} m_v^4 + \dots; \\ \varphi_{2v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4(n+1)^2}{(2n+3)!} m_v^{2n+1} = \frac{2}{3} m_v \left(1 + \frac{1}{5} m_v^2 + \dots \right); \\ \varphi_{3v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n m_v^{2n}}{3(2n+3)(2n)!} = \frac{1}{15} m_v \left(1 + \frac{5}{42} m_v^2 + \dots \right); \\ \varphi_{4v} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4n(n+1)^2 m_v^{2n+1}}{3(2n+5)(2n+3)!} = \frac{2}{315} m_v^3 \left(1 + \frac{1}{12} m_v^2 + \dots \right); \\ &\dots \end{aligned}$$

Найдем теперь выражения для $S_{\kappa, \nu}^0$ и $F_{\kappa, \nu}^*$, пригодные для применения табличной методики Гордона и Барнес. Для этого подставим выражения (31) для $Q_{\kappa, \nu}^{(r)}$ и $Q_{\kappa, \nu}^{(i)}$ в общие формулы (49), (50) для F_T и S . После несложных преобразований получим для $F_{\kappa, \nu}^*$ и $S_{\kappa, \nu}^0$ формулы (59) — (61), охватывающие все случаи ${}^2\Pi$ состояний:

$$\begin{aligned} F_{\kappa, \nu}^{(r)} &= R \left[\ln 4 + \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + \ln q_0 + \ln z_0 - \frac{hc}{kT} K_0^{(r)} \right]; \\ F_{\kappa, \nu}^{(i)} &= R \left[\ln 4 + \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + \ln q_0 + \ln z_0 - \frac{hc}{kT} K_0^{(i)} \right], \end{aligned}$$

где, согласно (22), (23)

$$\frac{hc}{kT} K_0^{(r)} = \frac{2}{q_0} \left(\frac{A}{4B} - 1 \right); \quad \frac{hc}{kT} K_0^{(i)} = \frac{2}{q_0} \left[\sqrt{1 + \frac{r_0}{4}} - 2 \right],$$

$$S_{\kappa, \nu}^0 = R \left[1 + \ln 4 + \frac{1}{R} S_{\text{кол}} + \beta_1 s_1 + \beta_2 s_2 + s_0 + \ln q_0 \right].$$

Формула (61) дает выражение для $S_{\kappa, \nu}^0$ как для регулярного, так и для обращенного состояния. В этой формуле приняты следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= \bar{v} + T \frac{d\bar{v}}{dT}; & s_2 &= \bar{v}^2 + T \frac{d\bar{v}^2}{dT}; \\ z_0 &= z_0^* - \frac{1}{q_0} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} A \right\}; & s_0 &= \ln z_0 + T \frac{d \ln z_0}{dT}; \\ \frac{1}{R} S_{\text{кол}} &= \ln Q_{\text{кол}} + T \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT}; \\ T \frac{d \ln z_0}{dT} &= \frac{1}{z_0} \left[T \frac{dZ_0^*}{dT} + \frac{1}{q_0} \left(1 - \frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \right) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \frac{A}{2} \right\} \right]. \end{aligned} \right\}$$

Функции $\ln Q_{\text{кол}}$, \bar{v} , \bar{v}^2 , $(1/R)S_{\text{кол}}$, s_1 и s_2 табулированы Гордоном и Барнес [4]. Функция $T \frac{dZ_0^*}{dT}$ вычисляется по формулам (55)—(58), (47) и (48), полагая в них $v=0$. Функции f_{kv} и φ_{kv} протабулированы нами. Таблицы численных значений этих функций будут приведены в следующей статье.

Отметим, что в случае $4 > A/B > 0$, когда $r = (A^2/4B^2) - (A/B) < 0$, параметры m_v и γ_v согласно их определениям (38), (46), имеют мнимые значения. Поэтому в формулы (47), (48) и (57), (58), вместо m_v и γ_v , следует подставить $i|m_v|$ и $i|\gamma_v|$, где $|m_v|$ и $|\gamma_v|$ — модули соответствующих мнимых чисел. При этом величины

$$Z_v^* = \sum_{k=1}^{\infty} f_{kv} M_{kv} \text{ и } T \frac{dZ_v^*}{dT} = \sum_{k=1}^{\infty} (f_{kv} \mu_{kv} - m_v M_{kv} \varphi_{kv}) \quad (64)$$

являются вещественными, как и для прочих случаев $^2\Pi$ состояния.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика вычисления термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в $^2\Pi$ электронном состоянии при любом типе связи Гунда.
2. Выведены общие формулы для приближенного расчета статистических сумм по колебательно-вращательным состояниям, в которых сохранено непосредственное суммирование только по колебательному квантовому числу v — формулы (19) — (24) и (53), (54). Вспомогательные функции Z_v и $T \frac{dZ_v}{dT}$ рассчитываются по формулам (44) — (48) и (55) — (58) или формулам (44) — (46) и (55) — (57) и таблицам, которые будут приведены в следующей статье.
3. Выведены более простые, но несколько менее точные формулы для расчета энтропии и F^* потенциала, которые являются обобщением метода Гордона и Барнес [4] на случай любого типа связи Гунда $^2\Pi$ состояния.

Институт прикладной
химии
Ленинград

Поступила
7. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

- A. Н. Бродский, Физическая химия, Госхимиздат, 1948.
G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I. Spectra of Diatomic Molecules, New York, 1950.
Tables de constantes et données numériques. 4. Constantes sélectionnées données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques, Paris, 1951, Rédaction générale B. Rosen.
A. R. Gordon a. C. Barnes, Journ. Chem. Phys., 1, 297, 1933.
Л. В. Никольский, Квантовая механика молекулы, ГТТИ, 1934.
E. L. Hill a. J. H. van Vleck, Phys. Rev., 32, 250, 1928.
R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys., 2, 60, 1930.
И. Н. Рыжик и И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Гостехиздат, 1951.
W. F. Glauque a. Overstreet, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1731, 1932.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

И. Г. Герц и Л. П. Филиппов

Принципиальное и практическое значение исследований поведения жидких бинарных систем в непосредственной близости от их критических точек делает интересными измерения самых разнообразных физических свойств, в том числе и теплопроводности.

Обычные методы измерения теплопроводности для данной цели оказываются непригодными. Необходимость работы со сравнительно значительными перепадами (как правило, порядка градусов) не дает возможности подойти достаточно близко к критической области. Имея в виду это обстоятельство, мы разработали новую методику измерений, позволяющую получать вполне уверенные результаты при перепадах всего в нескольких долях градуса. Установка достаточно подробно описана в Институте техники-экономической информации АН СССР [1], что позволяет быть здесь предельно краткими.

Используемый метод представляет собой разновидность относительного метода нагретой нити, характеризующийся наличием двух тождественных трубок, включенных в плечи моста Уитстона. Мост уравнивается при заполнении трубок одной жидкостью (эталонной) жидкостью. Если затем в одну из трубок помещать различные жидкости, сохранив в другой первоначальную, то разность потенциалов, измеряемая диагональю моста (величина разбаланса), будет определяться при прочих равных условиях только теплопроводностью соответствующих жидкостей. Тем самым измерение теплопроводности сводится фактически к измерению только одной величины.

Основным преимуществом данной методики является то, что измеряемая электрическая движущая сила разбаланса непосредственно определяется величиной теплопроводности, т. е. значения цифр измерений дают непосредственно и значения цифр результатов. (В обычном варианте метода нагретой нити дело обстоит иначе. Входя в рабочие формулы температуры вычисляются через разности сопротивлений, которые необходимо измерять с точностью, по крайней мере в 5—6 знаков.) Именно это обстоятельство позволяет при использовании данной методики работать с малыми перепадами температур (или соответственно повысить точность относительных измерений).

Измерительные трубки (см. [1, 2]) помещались в ванну с проточной водой термостата. В регулирующем механизме последнего было применено нововведение, включившееся в следующем. На нижнем конце контактного термометра, управляющего через посредство реле типа МАИ нагревателем термостата, была сделана обмотка нескольких витков нихромовой проволоки. Эта обмотка включалась через разрыв цепи регулируемого нагревателя. Ее применение как бы уменьшает тепловую инерцию контактного термометра и тем самым способствует улучшению режима термостатирования. Некоторые подробности относительно устройства и работы такой схемы термостатирования имеются в [2].

Вода в холодильнике используемого термостата термостатировалась вспомогательным жидкостным термостатом, ванна с прибором была помещена в термостатируемую воздушную камеру (см. [1, 2]).

Совокупность перечисленных выше мер позволила осуществить стабильное термостатирование с точностью до $0,001^\circ \text{C}$.

Теория метода приводит к следующему основному соотношению

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} = \frac{Be}{E^2},$$

где λ и λ_0 — теплопроводность исследуемой и эталонной сред, e — разбаланс моста, E — напряжение на его входе, B — постоянная, зависящая от сопротивления моста, геометрических размеров трубок и т. п. Она является, вообще говоря, функцией температуры.

В случае неполной тождественности измерительных трубок к правой части формулы (1) должен быть прибавлен [1] еще поправочный член, оказавшийся, для нашей установки пренебрежимо малым.

Для определения величины постоянной B в относительном методе необходима уровка прибора по веществу с известной теплопроводностью. В качестве парного и градуировочного вещества использовались вода и толуол, причем в целях проверки теории и опробования установок — в разных комбинациях и при разных значениях E .

Таблица 1

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Значения постоянной прибора, полученные в разных условиях, вполне удовлетворительно согласуются друг с другом.

Минимальные перепады температур, с которыми можно выполнять измерения на нашей установке, определяются формулой:

$$\Delta t = \frac{1}{3 \sqrt{10B\lambda\alpha}}, \quad (2)$$

α — требуемая точность измерения теплопроводности в процентах*. При $\alpha = 1\%$ в случае воды получаем $\Delta t = 0,02^\circ\text{C}$.

Результаты пробных измерений теплопроводности метилового спирта и четыреххлористого углерода дали значения, практически совпавшие с результатами независимых измерений другим относительным методом [3] (табл. 2).

Таблица 2

Теплопроводность метилового спирта и четыреххлористого углерода

$t, ^\circ\text{C}$	CH_3OH		CCl_4	
	На данной установке	По [3]	На данной установке	По [3]
20	0,177 ₇	0,177 ₅	0,0895	0,089
40	0,173 ₈	0,173 ₂	0,0865	0,086
60			0,0834	0,083 ₈

Измерения в критической области выполнены для следующих систем: этиламин — вода, нитробензол — гексан; нитробензол — гептан, гексан — метиловый спирт. Первая из них является системой с нижней критической точкой, остальные — с верхней.

Для системы триэтиламин — вода В. П. Скриповым [4] и Джюра и др. обнаружена аномалия в поведении теплоемкости в довольно широком интервале концентраций. Эта же система была исследована Е. Л. Зорин [6], установившей наличие максимума вязкости. Перечисленные работы рассматриваются В. К. Семенченко как подтверждение его теории о критических явлениях как фазовых переходах второго рода [9].

Использованные нами жидкости обладали следующими свойствами:

н-гептан: d_4^{20} 0,6832, n_D^{20} 1,3880; н-гексан: d_{40}^{20} 0,6604, n_D^{20} 1,3758;

метиловый спирт: d_4^{20} 0,7927, n_D^{20} 1,3285; нитробензол: d_4^{20} 1,2027, n_D^{20} 1,5519.

Этиламин был взят тот же, что и в опытах В. П. Скрипова [4].

Первые измерения производились в однофазном состоянии систем. Интервалы последних двух десятых долей градуса до расслаивания из-

* Формула получена в предположении, что погрешность измерений величины λ составляет 10^{-7} В, что и имело место в нашей установке.

мерения производились через $0,02-0,03^\circ$. Одновременно производилось наблюдение за опалесценцией системы. Специальными опытами было у

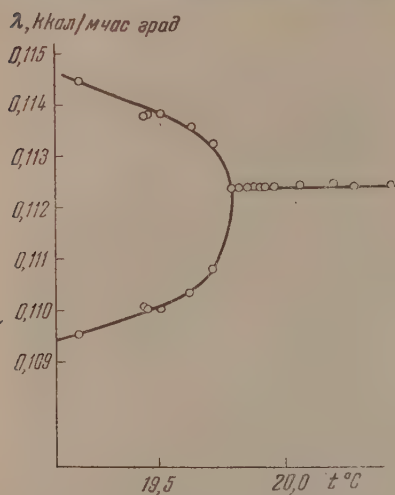


Рис. 1

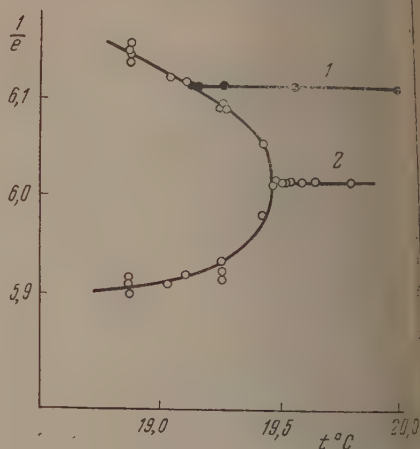


Рис. 2

Рис. 1. Система нитробензол — н-гексан (63,0 вес. % нитробензола)

Рис. 2. Система нитробензол — н-гептан: 1—62 вес. % $C_6H_5NO_2$; 2—52,3 вес. % $C_6H_5NO_2$

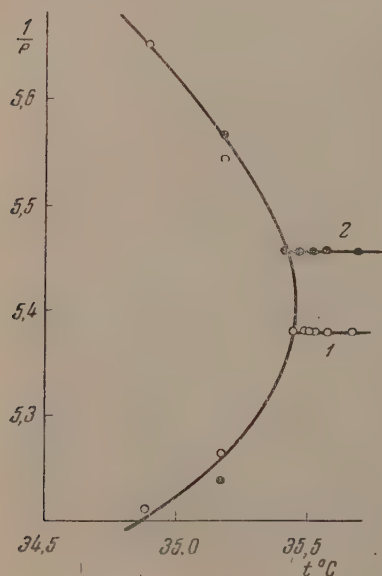


Рис. 3. Система метанол — н-гексан: 1—33,7 вес. % CH_3OH ; 2—39 вес. % CH_3OH

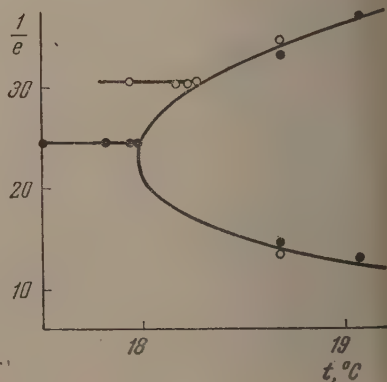


Рис. 4. Система триэтиламин — вода

новлено, что результаты измерения не зависели от того, подвергалась ли однофазная система в непосредственной близости от расслаивания перемешиванию, или нет. (Для перемешивания жидкости она вытеснялась из измерительной трубки в специальный резервуар.) Измерения расслоен-

системы выполнялись для обеих фаз. (Создание давления в одном из них позволяло помещать в рабочую часть трубки требуемую фазу.) После перехода к новой температуре система перемешивалась и затем устанавливалась в одном из колен прибора. Для проверки стационарности измеренного состояния был проведен специальный опыт, при котором система выдерживалась в течение 3 час. в измерительном капилляре. Результаты при этом не изменились. Подробности относительно хода эксперимента можно найти в [2].

Измерения системы нитробензол — гексан в однофазном состоянии были выполнены при четырех различных перепадах: 0,3; 0,15; 0,05 и 0,01°C. Результаты при этом оказались полностью совпадающими. Система триэтиламин — вода измерена при перепадах в 0,04°C, остальные системы — в градиенте в 0,12°C.

Результаты измерений изображены на рис. 1—4. Для системы нитробензол — гексан вычислены непосредственно теплопроводности, для остальных систем по оси ординат отложены просто обратные величины разбавления системы.

Основным результатом работы является факт отсутствия каких-либо аномалий в ходе теплопроводности в непосредственной близости от критических точек. Это обстоятельство, повидимому, не является особенно удивительным, если учесть, что температурная зависимость теплопроводности жидкостей обычно хорошо описывается формулой А. С. Предводителяева $Sp^{\frac{1}{2}}$, а эксперименты Б. А. Смирнова и А. А. Предводителяева [7] по исследованию системы гексан — метиловый спирт, так же как и измерения Р. Кричевского, Н. Е. Хазановой и Л. Р. Линшиц для системы триэтиламин — вода [8], не обнаружили заметных аномалий в поведении плотности вблизи критической точки.

ВЫВОДЫ

1. Измерена теплопроводность ряда двойных систем в непосредственной близости от их критических точек.
2. Каких-либо аномалий в ходе теплопроводности исследованных систем при этом не обнаружено

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
10.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

- Л. П. Филиппов и И. Г. Герц, Установка для измерения теплопроводности жидкостей, Ин-т технико-экономической информации АН СССР, тема № 4, ПС — 55—459, М., 1955.
- И. Г. Герц, Осуществление новой методики измерения теплопроводности жидкостей и исследование теплопроводности вблизи критической точки бинарных смесей, Дипломная работа, МГУ, 1955.
- Л. П. Филиппов, Вестн. МГУ, № 12, 45, 1954.
- В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, ДАН, 85, 1325, 1952.
- В. П. Скрипов, Диссертация, МГУ, 1953.
- Е. Л. Зорина, Диссертация, МГУ, 1954.
- Б. А. Смирнов, А. А. Предводителяев, Журн. физ. химии, 28, 1581, 1954.
- И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Журн. физ. химии, 29, 547, 1955.
- В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.

ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Я. Б. Чертков, К. И. Климов и В. Н. Зрелов

Вязкость и ее изменения с температурой представляют собою весьма важную эксплуатационную характеристику углеводородных моторных топлив. Величиной вязкости определяются распределение топлива в зонах горения и условия образования рабочей смеси в двигателе; прокачиваемость топлива через трубопроводы и фильтры топливноподающей системы; продолжительность работы трущихся поверхностей аппаратуры, в которой топливо выполняет роль смазки.

Вязкость топлива строго регламентируется стандартами и техническими условиями.

Как известно, вязкостная характеристика в значительной мере зависит от пределов выкипания топлива, молекулярного веса и химического строения углеводородов, составляющих топливо.

Совмещение требований, предъявляемых к вязкостной характеристике и фракционному составу топлива, представляет известные трудности.

Многочисленные исследования и обобщения посвящены изучению вязкостно-температурных свойств нефтепродуктов и индивидуальных углеводородов [1—7].

Установлено следующее:

1. Увеличение длины цепи алифатических углеводородов приводит к повышению вязкости и для углеводородов нормального строения — к одновременному улучшению вязкостно-температурной характеристики.

С увеличением боковых цепей наблюдается повышение уровня вязкости и понижение температуры застывания углеводородов, однако вязкостно-температурная характеристика при этом ухудшается.

2. Присутствие в молекуле углеводорода циклической структуры приводит к резкому повышению уровня вязкости. Что же касается вязкостно-температурной характеристики подобных углеводородов, то она ухудшается в большей степени, чем в случае алифатических углеводородов разветвленного строения.

3. Ароматические углеводороды имеют меньшую вязкость и более резко выраженную зависимость вязкости от температуры, чем у соответствующих нафтеновых углеводородов.

В литературе недостаточно представлены вязкостно-температурные свойства однородных по химическому строению, выкипающих в узких пределах фракций, выделенных из углеводородных топлив различного происхождения. Накопление экспериментального материала в этой области будет иметь важное практическое значение для изготовления топливных смесей из углеводородов самого различного происхождения.

В нашем распоряжении имелось 16 углеводородных топливных смесей, различающихся по происхождению и методу производства и выкипающих в пределах 100—300°С.

Среди них были смеси, полученные из азербайджанских, грозненских, приволжских и дальневосточных нефтей, а также в процессе гидрогенизации угольного и тяжелого нефтяного сырья.

Все углеводородные смеси были разделены на колонке с шестью теоретическими тарелками на пятидесятиградусные фракции, которые, в свою очередь, разделяли хроматографическим путем на силикагеле. В результате хроматографического разделения были получены фракции, полностью освобожденные от кислородных соединений, которые имели однородный групповой состав.

Всего было получено около 100 пятидесятиградусных фракций, выкипающих в пределах кипения современных моторных топлив и состоявших отдельно из нафтеновых, парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов.

Кинематическая вязкость углеводородных фракций определялась в капиллярных вискозиметрах, помещенных в прозрачные сосуды Дьюара, в которых известными методами поддерживалась температура: 20, 0, —20, —40, —60° с точностью при низких температурах $\pm 0,5^\circ$.

Диаметры капиллярных вискозиметров были равны 0,6; 0,8; 1,0 мм и выбирались таким образом, чтобы время истечения жидкости при определении вязкости не превышало 200 сек. Постоянные для вискозиметров определялись для двух температур, затем рассчитывались путем интерполяции [8]. Точность использованного секундомера составляла 0,2%.

Измерения вязкости производились при температуре, превосходящей температуру плавления первых кристаллов. Определения вязкости повторялись до получения хороших, сходящихся результатов.

Для всех исследованных углеводородных фракций зависимость изменения вязкости от температуры (выше температуры начала кристаллизации) с достаточной для практики точностью хорошо описывается уравнением Вальтера:

$$\lg l(\eta + 0,8) = C - b \lg(t^\circ + 273,2^\circ),$$

— значение вязкости в сантистоксах при температуре t° , C и b — величины, постоянные для данной углеводородной смеси.

Это обстоятельство позволило использовать коэффициент уравнения Вальтера b для сравнительной оценки вязкостно-температурных свойств углеводородных фрак-

Как известно, величина коэффициента b зависит от химического состава смеси и характеризует ее вязкостно-температурные свойства, подобно индексу вязкости [9]. Нап. мним, что вязкостно-температурная характеристика углеводородных смесей с одинаковым уровнем вязкости тем хуже, чем выше значение коэффициента b , т. е. добавка к смеси фракции с таким же уровнем вязкости, но с большим коэффициентом b всегда приводит к дальнейшему ухудшению вязкостно-температурных свойств новой смеси.

Полученные экспериментальные данные были сопоставлены таким образом, чтобы выделить зависимость изменения вязкостно-температурной характеристики от строения средней молекулы фракции. Для этого, кроме вязкостной характеристики, выделялся элементарный состав, коэффициент рефракции и молекулярный вес фракций, на основании чего по номограммам [10] устанавливалось их химическое строение.

Экспериментальные и расчетные данные обобщены в таблицах.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 2, у моноциклических углеводородов с увеличением длины боковой цепи средней молекулы фракции от 4,2 до 10,0 углеродных атомов вязкость при 20° возрастает с 1,86 до 4,71 *сст*. При этом коэффициент уравнения Вальтера b уменьшается в пределах 3,6—4,2, что может служить основанием для предложения об увеличении разветвленности боковой цепи с возрастанием числа углеродных атомов.

Известно, что с увеличением числа углеродных атомов в боковой цепи вязкость возрастает отношение $\eta_{-40^\circ}/\eta_{20^\circ}$. В нашем случае для фракции с 4,2 углеродными атомами в боковой цепи это отношение равно 5,2, а для фракции с 10 углеродными атомами — 18,7. Для нефтяных углеводородов с боковыми цепями указанной длины вязкость сравнительно высока и для средней молекулы с 10 С-атомами в боковой цепи при -40° достигает 88 *сст*.

Если сравнивать вязкостные свойства с требованиями, предъявляемыми к топливу ГОСТ 4138—49, то можно заметить, что этим требованиям при 20° отвечают моноциклические нефтяные углеводороды с числом углеродных атомов в боковой цепи не более 7,6, а при -40° лишь с числом углеродных атомов не более 4,2, причем последние могут быть использованы лишь в смеси с менее вязкими углеводородами.

С увеличением в парафино-нефтяных смесях доли парафиновых углеводородов вязкость смесей снижается.

Если для фракции моноциклических нефтяных с числом С-атомов в боковой цепи средней молекулы, равным 4,2, η_{20° составляет 1,86 *сст*, то для парафино-нефтяных фракций с таким же числом С-атомов в боковых цепях, но с числом циклов в средней молекуле, равным 0,82 и 0,59, η_{20° соответственно снижается до 1,31 и 0,86 *сст*. Очевидно, что такие фракции могут быть использованы только в смеси с более вязкими углеводородами.

С увеличением содержания в смеси парафиновых углеводородов уменьшается коэффициент уравнения Вальтера b , что свидетельствует об улучшении вязкостно-температурных свойств фракции.

Таблица 1

Изменение вязкостных свойств углеводородов в зависимости от длины алифатических цепей средней молекулы фракций

Происхождение углеводородных фракций	Молекулярный вес	Число колец в средней молекуле	Число С-атомов в алифатической цепи	Коэффициент Ван-Дер-Ваальса, δ	Кинематическая вязкость в сантистоксах при температуре				
					20°	0°	-20°	-40°	-60°
Нафтеновые углеводороды									
Азербайджанские нефти									
I	219	1,20	8,0	4,22	8,09	17,53	54,12	273,4	1489,7
II	183	1,19	6,0	4,30	4,43	8,65	21,30	85,23	707,8
III	168	1,20	4,8	4,05	3,00	5,03	10,61	29,85	135,0
IV	224	1,00	10,0	4,18	4,71	8,53	21,12	88,01	701,1
V	196	1,00	8,0	3,68	3,73	6,57	15,00	42,69	318,0
VI	184	1,07	7,6	4,00	3,07	5,03	10,19	29,80	134,7
VII	165	0,98	5,7	4,00	2,35	3,69	6,94	16,32	76,1
VIII	167	1,03	5,6	4,00	2,91	4,95	10,44	30,38	154,4
IX	147	1,02	4,2	3,59	1,86	2,79	4,77	9,66	24,6
Дальневосточные нефти									
I	180	0,96	7,1	4,00	2,96	5,27	11,27	—	—
Парафино-нафтеновые углеводороды									
Грозненские нефти									
I	164	0,83	6,4	4,00	1,93	2,96	5,16	10,97	—
Бакинские нефти									
I	159	0,79	6,3	3,59	1,84	2,70	4,58	9,93	31,0
II	144	0,80	5,3	3,85	1,45	2,07	3,25	5,90	15,3
III	133	0,82	3,8	3,47	1,31	1,74	2,66	4,45	8,8
Приволжские нефти									
I	149	0,80	5,7	3,68	1,58	2,23	3,75	7,26	18,5
Дальневосточные нефти									
I	143	0,77	5,5	3,91	1,36	1,89	3,03	5,66	13,5
Грозненские нефти									
I	132	0,64	5,3	3,59	1,22	1,70	2,48	4,19	8,4
II	111	0,59	4,1	3,27	0,86	1,09	1,44	2,13	3,4
Азербайджанские нефти									
I	142	0,63	6,0	3,59	1,45	2,05	3,10	5,43	12,0
Ароматические углеводороды									
Азербайджанские нефти									
I	202	1,90	4,4	5,80	25,64	142,12	—	—	—
II	164	1,90	1,8	5,29	4,26	8,03	33,96	222,8	—
III	159	1,87	1,8	5,03	4,73	9,58	32,77	431,13	—
IV	154	1,92	1,2	5,03	4,94	11,09	38,12	—	—
V	239	1,43	9,4	4,86	20,45	67,79	559,20	—	—
VI	202	1,40	8,1	4,84	6,76	14,99	56,53	632,2	—
VII	215	1,26	8,1	4,84	8,28	28,54	86,87	—	—
VIII	172	1,17	7,1	4,49	2,65	4,26	9,82	32,73	198,0
IX	172	1,18	5,5	4,49	3,23	5,29	12,41	45,37	276,0
X	164	1,19	4,8	4,49	2,81	4,74	10,50	34,77	277,0
XI	159	1,20	5,0	4,66	5,02	10,48	30,00	165,54	—
XII	151	1,16	4,2	4,50	2,02	3,11	7,00	19,50	78,0
Грозненские нефти									
I	182	1,25	5,4	4,66	4,68	9,14	30,66	145,10	—

Таблица 1 (продолжение)

Происхождение углеводородных фракций	Молекулярный вес	Число колец в средней молекуле	Число С-атомов в алифатической цепи	Коэффициент Вальтера b	Кинематическая вязкость в $сст$ при температуре				
					20°	0°	-20°	-40°	-60°
Сибирские нефти									
I	157	1,20	4,4	4,49	2,87	4,64	9,68	29,75	235,04
II	169	1,22	5,1	4,49	3,08	5,21	12,22	43,30	527,10
Среднеазиатские нефти									
I	162	1,08	5,5	4,30	1,49	2,20	4,01	8,32	27,54
II	146	1,02	4,5	3,75	1,25	1,71	2,53	4,89	11,18
Саратовские нефти									
I	152	1,00	6,7	4,58	1,84	2,63	5,22	14,34	59,61
II	129	1,08	3,5	4,50	1,36	1,80	2,87	6,80	19,70
Самарские нефти									
I	180	1,07	8,5	4,86	4,06	7,30	18,96	71,33	—
II	166	1,07	5,6	4,50	3,42	6,20	15,02	54,65	—
III	159	1,08	5,0	4,80	2,74	4,65	11,69	42,50	362,50
IV	154	1,09	4,6	4,49	2,26	3,56	7,48	19,92	116,01
V	135	1,04	3,4	4,22	1,45	2,07	3,44	7,61	22,03
VI	128	0,94	4,2	3,75	1,09	1,46	1,99	4,30	7,49
Сибирские нефти									
I	130	1,05	3,3	4,22	1,49	2,19	3,71	7,71	24,89
II	139	0,99	5,0	3,75	1,45	2,07	3,44	6,74	16,09

Присутствие в смеси парафино-нафтеновых углеводородов соединений с числом циклов больше единицы приводит к резкому увеличению уровня вязкости смеси, коэффициента уравнения Вальтера b и, следовательно, к резкому возрастанию вязкости при низких температурах.

Если для моноциклических нафтеновых углеводородов с числом С-атомов в боковой цепи, равным 8, ν_{20} составляет 3,73 $сст$, а $\nu_{-40^\circ} / \nu_{20^\circ} = 11,4$ и $b = 3,68$, то для смеси с числом циклов 1,2, при том же числе С-атомов в боковой цепи, $\nu_{20} = 8,09$ $сст$; $\nu_{-40^\circ} / \nu_{20^\circ} = 33,8$ и $b = 4,22$.

У ароматических углеводородов с возрастанием числа С-атомов в боковой цепи вязкость изменяется менее систематично, однако так же, как и у нафтеновых углеводородов, в сторону увеличения.

У моноциклических ароматических углеводородов при увеличении числа С-атомов в боковых цепях с 3,3 до 8,5, ν_{20} изменяется в пределах 1,09—10,6 $сст$; у бициклических при увеличении числа С-атомов в боковых цепях с 1,2 до 4,4, ν_{20} колеблется в пределах 4,26—25,6 $сст$. Такая же зависимость наблюдается с изменением коэффициента уравнения Вальтера у моноциклических ароматических углеводородов изменения находятся в пределах 3,75—4,86; у бициклических 5,03—5,80.

Отсутствие четкой связи между изменением уровня вязкости и коэффициента b , с одной стороны, и числом С-атомов в боковых цепях— с другой, указывает на различную степень разветвленности алкильных групп у ароматического кольца.

У большинства моноциклических ароматических фракций вязкости при 20° превосходят вязкость, предусматриваемую ГОСТ 4138—49. В то же время при -40°, за небольшим исключением, требования ГОСТ удовлетворяются.

В смеси ароматических углеводородов с увеличением числа циклов наблюдается возрастание вязкости, коэффициента уравнения Вальтера b и отношения $\nu_{-40^\circ} / \nu_{20^\circ}$.

Таблица 2

Изменение вязкостных свойств углеводородов в зависимости от количества циклов в средней молекуле фракции

Происхождение углеводородных фракций	Молекулярный вес	Число колец в средней молекуле	Число С-атомов в алифатической цепи	Коэффициент Балмера, η	Кинематическая вязкость в сст при температуре				
					20°	0°	-20°	-40°	-60°
Парафино-нафтеновые углеводороды									
Грозненские нефти									
I	111	0,59	4,1	3,27	0,86	1,09	1,44	2,13	3,4
Азербайджанские нефти									
I	133	0,82	3,8	3,47	1,31	1,74	2,66	4,45	8,87
II	147	1,02	4,2	3,59	1,86	2,79	4,77	9,66	24,62
Каменноугольное I	170	1,32	4,2	4,00	2,76	4,35	8,55	23,79	—
Приволжские нефти									
I	121	0,29	6,5	3,39	0,97	1,22	1,74	2,69	4,61
II	132	0,38	6,7	3,68	1,24	1,67	2,59	4,39	9,40
Азербайджанские нефти									
I	125	0,48	6,4	3,45	1,11	1,39	2,08	3,36	6,23
II	159	0,79	6,3	3,59	1,87	2,70	4,58	9,93	31,0
Грозненские нефти									
I	164	0,83	6,4	4,00	1,93	2,96	5,16	10,97	—
Азербайджанские нефти									
I	164	0,90	6,3	4,00	2,11	3,49	6,73	13,37	46,10
II	172	0,90	6,5	4,00	2,96	4,37	8,55	31,09	—
Приволжские нефти									
I	148	0,47	7,7	3,73	1,58	2,18	3,67	6,76	—
Грозненские нефти									
I	196	0,95	8,1	4,20	4,07	7,43	22,70	—	—
Азербайджанские нефти									
I	196	1,00	8,0	3,68	3,73	6,57	15,00	42,69	318,06
II	197	1,12	7,8	4,20	4,39	8,43	18,86	93,17	—
III	219	1,20	8,0	4,22	8,09	17,53	54,12	273,4	4899,70
Ароматические углеводороды									
Приволжские нефти									
I	128	0,94	4,2	3,75	1,09	1,46	1,99	4,30	7,49
Азербайджанские нефти									
I	146	1,02	4,5	3,75	1,25	1,71	2,53	4,89	11,18
II	154	1,13	4,6	4,49	2,26	3,56	7,48	19,92	116,01
III	151	1,16	4,2	4,50	2,02	3,11	7,00	19,50	78,29
Дальневосточные нефти									
I	157	1,20	4,4	4,49	2,87	4,64	9,68	29,75	235,04
Приволжские нефти									
I	148	1,30	4,5	4,58	1,83	2,73	5,23	12,00	45,42

У всех исследованных фракций с числом ароматических циклов в средней молекуле 1,2 вязкость при -40° выше 10 сст и находится в пределах от 19,5 до 165 сст, хотя вязкость при 20° в большинстве случаев ниже 3 сст.

У бициклических ароматических углеводородов вязкость при 20° изменяется в пределах 4,26—25,6 сст, а при -40° превосходит 200 сст, что в значительной мере выходит за пределы требований, предъявляемых ГОСТ 4138—49.

Очевидно, что бициклические ароматические углеводороды могут быть использованы в качестве моторных топлив лишь в смеси с менее вязкими компонентами.

Интересно сопоставить (табл. 1 и 2) вязкость углеводородных смесей, имеющих в средней молекуле близкие числа углеродных атомов в боковых цепях, но различные по своей химической природе циклы: нафтеновые или ароматические. Вязкость при 20° ароматических углеводородов ниже вязкости соответствующих нафтеновых углеводородов, независимо от числа циклов в средней молекуле.

С увеличением числа С-атомов в боковых цепях это различие уменьшается. Так, например, если ν_{20° для моноциклических ароматических и нафтеновых углеводородов с четырьмя С-атомами в боковой цепи средней молекулы равна соответственно 1,09—1,25 и 1,86 *сст*, то для соединений с семью С-атомами в боковой цепи средней молекулы она равна 4,06 и 4,07 *сст*.

Значение коэффициента уравнения Вальтера b более высокое у соединений с ароматическим циклом, чем у соответствующих углеводородов нафтенным циклом. Отсюда следует, что при одинаковых уровнях вязкости нафтеновые углеводороды имеют более пологую кривую зависимости вязкости от температуры в сравнении с ароматическими углеводородами.

Так, например, фракция нафтенных углеводородов с числом циклов средней молекулы, равным 1,02 и С-атомов в боковой цепи — 4,2, имеет $\nu_{20^\circ} = 1,86$ *сст* и отношение $\nu_{-60^\circ}/\nu_{20^\circ} = 1,32$, а ароматическая фракция с таким же уровнем вязкости ($\nu_{20^\circ} = 1,84$ *сст*), с числом С-атомов в боковой цепи, равным 6,7, имеет отношение $\nu_{-60^\circ}/\nu_{20^\circ} = 3,2$. Соответственно коэффициент уравнения Вальтера b для этих фракций равен 3,59 и 4,58.

Из приведенного примера следует, что добавление к нафтенным углеводородам ароматических углеводородов с одинаковым уровнем вязкости при 20° приведет к ухудшению вязкостно-температурной характеристики смеси в сравнении с исходными нафтенными углеводородами.

Однако, благодаря более низкому уровню вязкости ароматических углеводородов, в сравнении с соответствующими нафтенными углеводородами, их отрицательное влияние на изменение вязкости в смесях будет менее значительным, чем изменения, связанные с увеличением циклов и С-атомов в боковых цепях в нафтенных углеводородах. Это подтверждается также и тем, что вязкость нафтенных углеводородов при -40° , как правило, выше, чем вязкость в этих условиях соответствующих фракций ароматических углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Основными компонентами топлив, удовлетворяющих по вязкостно-температурным свойствам требованиям ГОСТ 4138—49, являются моноциклические нафтенные углеводороды с числом С-атомов в боковой цепи в среднем не более 4,2; моноциклические ароматические углеводороды и углеводороды парафинового ряда, не застывающие и не кристаллизующиеся до температуры -60° .

2. Содержание в топливе моноциклических нафтенных углеводородов с числом С-атомов в боковой цепи в среднем более 4,2 и бициклических ароматических и нафтенных углеводородов допустимо лишь в том случае, когда вязкость смеси основных компонентов топлива при -40° ниже допустимого предела.

3. Содержание в топливе фракций парафиновых углеводородов, кристаллизующихся при температуре выше -60° , ограничивается лишь растворимостью их кристаллов в топливе.

4. Наиболее эффективным компонентом, снижающим вязкость топлива одновременно при 20° и -40° , являются парафиновые углеводороды нормального и малоразветвленного строения, не кристаллизующиеся до температуры -60° .

5. Удаление из топлива циклических углеводородов дает возможность снизить вязкость топлива при низких температурах. Удаление нафтеновых углеводородов будет снижать вязкость более эффективно, чем удаление соответствующих ароматических углеводородов.

6. Наблюдающееся ухудшение вязкостно-температурной характеристики у циклических углеводородов с увеличением числа С-атомов в боковых цепях следует объяснить увеличением степени разветвленности боковых цепей.

7. В том случае, когда с целью снижения вязкости топлив при низких температурах удаление высококипящих компонентов приводит к недопустимо большому снижению вязкости при 20°, из топлива следует в первую очередь возможно полнее удалять ароматические углеводороды.

8. Вязкостно-температурная характеристика топлива определяется лишь химическим строением углеводородов, составляющих топливо, а не их происхождением или методом получения.

Институт горюче-смазочных
материалов
Москва

Поступила
12.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Л. Гольдштейн, З. В. Векслер, Г. Е. Журавлев, Низкотемпературные свойства нефтепродуктов, Сб. под редакцией Г. В. Виноградова, М. П. Воларовича и А. С. Ирисова, Гостоптехиздат, 1949.
2. Г. И. Фукс, Сб. «Низкотемпературные свойства нефтепродуктов», под редакцией Г. В. Виноградова, В. П. Воларовича и А. С. Ирисова, Гостоптехиздат, 1949.
3. E. B. Giller, H. G. Drickamer, Ind. Eng. Chem. 41, 2067, 1949.
4. Н. И. Черножуков, Труды Совещания по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. Изд-во АН СССР, т. 2, 120, 1944.
5. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Б. В. Лосиков, Химия минеральных масел, Гостоптехиздат, 1951.
6. J. A. Mikeska, Ind. Eng. Chem., 28, 970, 1936.
7. Н. И. Черножуков, Труды Первой конференции по трению и износу машин, Изд-во АН СССР, т. I, 364, 1939.
8. M. Cannon, M. Fenske, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 297, 1938.
9. Г. В. Виноградов, Труды Второй конференции по трению и износу машин, Изд-во АН СССР, т. II, 528, 1948.
10. R. E. Hersch, M. R. Fenske, E. R. Boozer, E. F. Koch, Journ. Inst. Petrol., 36, 322, 624, 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНОЛЬНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОЛОВ

В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский и Л. И. Голубенкова

До настоящего времени изучению строения, а также процесса отверждения как поволачных, так и резольных фенольно-формальдегидных смол посвящается большое число работ. Несмотря на это, единого мнения о процессах, протекающих при отверждении этих смол, не существует. Объясняется это значительными трудностями, встречающимися при исследовании фенольно-формальдегидных смол, особенно в отвержденном состоянии.

Первоначально свойства этих смол, в основном, изучались химическими методами [1—4]. В настоящее время в литературе имеется значительное число работ, которых приводят данные исследования процесса отверждения фенольно-формальдегидных смол по изменению физических показателей [5—15].

В данной работе процесс отверждения смолы изучался по изменению ее механических показателей. Исследовались образцы резольной смолы различной глубины конденсации, полученной из смеси смол фенола с 7 молями формальдегида в присутствии аммиака. При помощи десятичных динамометрических весов [16] изучалось изменение механических свойств смолы в процессе отверждения.

Зависимость деформации от температуры. Изучение зависимости деформации от температуры * показало, что резолю любой глубины конденсации при нагревании переходят из стеклообразного состояния в вязко-текучее, т. е. их поведение аналогично поведению обычных аморфных низкомолекулярных веществ.

Образцы резолы различной глубины конденсации отличаются лишь по температуре перехода из стеклообразного в вязко-текучее состояние. На рис. 1 дана зависимость деформации от температуры для образцов резольной смолы различной глубины конденсации. Как видно из этого рисунка, с повышением глубины конденсации смолы температура стекло-

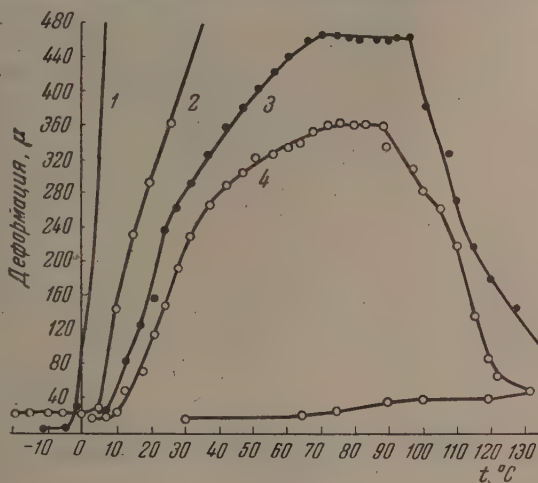


Рис. 1. Зависимость деформации резольной смолы различной глубины конденсации от температуры. Время действия постоянного напряжения ($0,7 \text{ кг/см}^2$) составляло 10 сек.

* Образцы имели цилиндрическую форму (высота 3—5 мм, диаметр 27 мм). Диаметр давящего пуансона — 3 мм.

вания перемещается в область более высоких температур. Образец 1, т. бина конденсации которого была наименьшей, имел температуру стеклования, равную -5° . Образец 2 с несколько большей глубиной конденсации имел соответственно более высокую температуру стеклования. У образца 4, имевшего еще большую глубину конденсации, переход в вязко-кучее состояние соответствовал уже $+15^{\circ}$. Такой сдвиг температуры стеклования указывает на возрастание молекулярного веса смолы в процессе конденсации.

В резоллах при повышении температуры значительно ускоряются процессы дальнейшего отверждения, в результате чего размеры молекул становятся значительными, и можно проследить появление в смоле высокоэластической деформации (участки кривых, параллельные оси абсцисс в образцах 3 и 4).

Дальнейшее прогревание смолы ведет к тому, что эластическая деформация ее уменьшается, а при очень длительном прогревании смола снова становится твердой, т. е. переходит в стеклообразное состояние. Уменьшение эластической деформации в смоле обусловлено резким повышением скорости химической реакции.

Из кривых рис. 1 видно, что в более глубоко конденсированных образцах реакция начинается при более низких температурах. Развивающаяся при нагревании смолы химическая реакция приводит к уменьшению модуля эластичности образца, что особенно заметно при его повторных испытаниях в процессе охлаждения (образец 4 рис. 1).

Таким образом у резолы при нагревании можно проследить три физических состояния, характерные для обычных аморфных линейных полимеров.

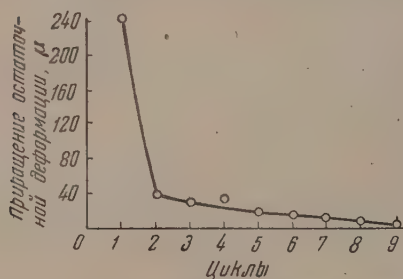


Рис. 2. Зависимость приращения остаточной деформации, развивающегося за один цикл, от числа циклов

Однако порядок чередования этих состояний для резольной смолы отличается от линейных полимеров. Как известно, последние при повышении температуры переходят из стеклообразного состояния в высокоэластическое, а затем — в вязко-текучее. В резолле же, переходящем при нагревании из стеклообразного в вязко-текучее состояние, благодаря протеканию химической реакции, затем появляется высокоэластическое состояние. Дальнейшее нагревание образца приводит к уменьшению высокоэластической деформации, и смола может снова превратиться в стекло (резит).

Влияние деформации на реакцию. Большое влияние на скорость протекания реакции в резольной смоле оказывают деформации, вызываемые действием силы.

При комнатных и близких к комнатным температурах, когда вязкость смолы очень велика, реакция конденсации в смоле протекает чрезвычайно медленно; однако при той же температуре она может быть значительно ускорена, если образец подвергнуть периодическому воздействию силы (сжатие и разгрузке образца). При этом наблюдается уменьшение остаточной деформации, развивающейся за один цикл, т. е. образец в процессе испытания при механическом воздействии становится менее текучим.

На рис. 2 показано изменение остаточной деформации при периодическом действии напряжения. Каждый цикл складывался из нагружения образца в течение 10 сек. ($\sigma = 0,07 \text{ кг/см}^2$) и его разгрузки, длившейся около 5 мин., после чего измерялась величина приращения остаточной деформации. Испытание проводилось при 40° . После первого цикла (образец предварительно не деформировался) остаточная деформация значительна, а после девятого — ее изменения очень малы. Остаточная деформация

ция такого же образца смолы, выдержанной при 40° в течение 45 мин., без механического воздействия, оказалась примерно в 10 раз большей, чем остаточная деформация образца, подвергнутого механическому воздействию. Это является доказательством того, что развитие реакции в резоле в значительной степени обусловлено деформацией образца и, следовательно, за счет ее может быть ускорено.

Действие периодической деформации на образец аналогично перемешиванию, а, как известно, перемешивание смолы способствует более быстрому протеканию реакции дальнейшей конденсации. Для сравнения деформации одинаковых образцов смолы выдержаны при температуре 90° в течение 30 мин., при этом один образец перемешивался, а другой — нет. После охлаждения оказалось, что образец, подвергавшийся перемешиванию, стал более жестким, т. е. в нем реакция конденсации прошла значительно быстрее, чем в образце, который не перемешивался. Таким образом медленнее протекает реакция конденсации при относительно низких температурах обусловлена малой вероятностью столкновения реагирующих групп в смоле. Поэтому при деформации образца, так же как и при перемешивании, облегчается взаимодействие реагирующих групп и тем самым ускоряется реакция конденсации.

Характер цепной структуры. Характер термомеханической кривой резола определяется не только глубиной его конденсации, а величиной применяемого при испытании напряжения. При изменении величины постоянного напряжения получаются качественно различные кривые.

На рис. 3 дана зависимость деформации от температуры для одного и того же образца резольной смолы, но при действии различных нагрузок. Из рисунка видно, что при уменьшении напряжения происходит сдвиг температуры стеклования образца в область более высоких температур. При уменьшении напряжения в 25 раз температура стеклования повышается на 40° (кривые 1 и 4 рис. 3) *.

При действии относительно большого напряжения ($0,7 \text{ кг/см}^2$) смола сама себя, подобно обычной жидкости, переходя при нагревании из стеклообразного состояния в вязко-текучее (кривая 1). При меньших напря-

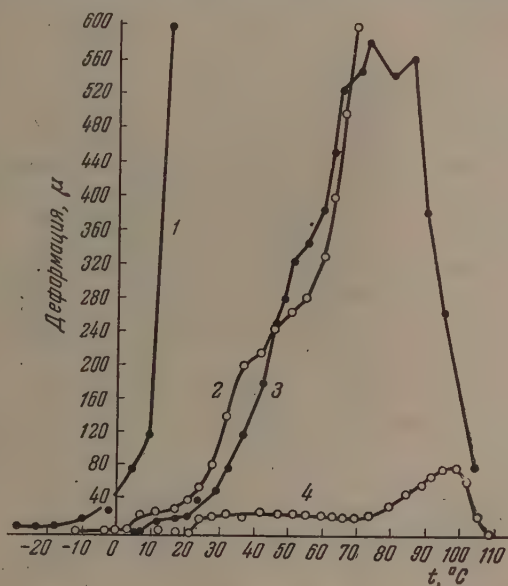


Рис. 3. Зависимость деформации резола от температуры при действии различных напряжений. 1— $0,7 \text{ кг/см}^2$; 2— $0,07 \text{ кг/см}^2$; 3— $0,043 \text{ кг/см}^2$; 4— $0,028 \text{ кг/см}^2$

* У обычных линеарных аморфных полимеров температура стеклования не меняется при действии различных напряжений. В исследованных нами поливинилхлориде, полиизобутилене, полистироле температура стеклования при изменении напряжения оставалась практически постоянной. При больших нагрузках для давних полимеров наблюдалось лишь понижение температуры текучести, т. е. уменьшалась область высокоэластического состояния.

жениях (кривые 3 и 4) уже можно проследить три физических состояния, характерные для линейных полимеров.

Следовательно, при небольших напряжениях резольная смола может обладать эластичностью. Поскольку молекулярные веса резолов составляют обычно 500—1000, эластичность смолы не может быть обусловлена наличием длинных цепных молекул, обладающих определенной гибкостью, как это имеет место у линейных полимеров.

Нами было отмечено, что нафтенат алюминия при определенных условиях также проявляет свойства эластичного тела. На рис. 4 даны термо-

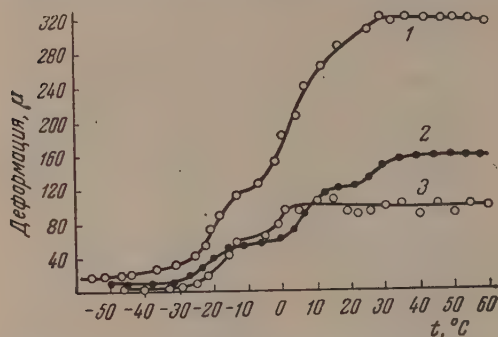


Рис. 4. Зависимость деформации нафтената алюминия от температуры при действии различных напряжений: 1—0,14 кг/см²; 2—0,07 кг/см²; 3—0,028 кг/см².

эластичность обусловлена существованием в нем цепных образований, отдельные составляющие которых соединены между собой за счет физических взаимодействий.

Эластичность резолов имеет, повидимому, в принципе, ту же природу, что и эластичность нафтенатов алюминия. Отдельные молекулы в резоллах должны быть связаны в длинные цепочки силами межмолекулярных взаимодействий.

Наличие вторичных связей в резольной смоле подтверждается также наблюдавшейся нами зависимостью вязкости смолы от величины приложенного напряжения*.

Из таблицы видно, что при периодическом воздействии одной и той же нагрузки на смолу наблюдается постоянное повышение значения вязкости (нагружения 1—4). Такое нарастание связано с протеканием дальнейшей конденсации в смоле, ускоряющейся при ее деформации.

Однако при увеличении нагрузки происходит уменьшение вязкости (нагружения 5 и 7). При увеличении нагрузки вдвое (от 0,07 до 0,14 кг/см²) вязкость уменьшается в три раза. Увеличение же нагрузки в 10 раз приводит к снижению вязкости от $56 \cdot 10^8$ до $0,8 \cdot 10^8$ пуаз, т. е. почти на два порядка.

Тем не менее, вязкость смолы при последующем испытании при меньшем напряжении оказывается большей, чем в предыдущем испытании при большой нагрузке (нагружение 6).

Такие обратимые колебания вязкости смолы при изменении нагрузки

механические кривые для нафтената алюминия, испытанного при разных напряжениях. Из этого рисунка видно, что температура стеклования нафтенатов алюминия, как и в случае резольной смолы, зависит от величины напряжения: чем больше величина напряжения, тем ниже температура стеклования. Вся деформация нафтената алюминия является высокоэластической. Поскольку нафтенат алюминия не может иметь длинных цепей, звенья в которых были бы соединены силами главных валентностей, то его

Зависимость вязкости смолы от напряжения (при последовательных нагружениях), при 22°C

Напряжение, кг/см ²	Вязкость, пуазы $\cdot 10^{-4}$
0,07	0,74
0,07	4,1
0,07	6,2
0,07	16,0
0,14	4,8
0,07	56
0,7	0,8

* Вязкость смолы рассчитывалась по закону вязкости Ньютона по величине истинной остаточной деформации.

вязаны, повидимому, с тем, что под действием больших сил межмолекулярные связи, существующие в смоле, разрушаются, и вязкость смолы при этом резко падает. При действии же малых сил эти связи или не нарушаются, или быстро восстанавливаются, вязкость оказывается очень большой, и смола ведет себя как высокоэластический материал.

Колебания вязкости зависят от температуры испытания: при понижении температуры наблюдается уменьшение зависимости величины вязкости от напряжения. Так, для смолы, вязкости которой приведены в таблице, при температуре -9° не наблюдается зависимости вязкости от напряжения: вязкость при разных напряжениях практически постоянна.

Чувствительность вязкости смолы к изменениям напряжения в значительной степени зависит не только от температуры испытания, но также от глубины конденсации резольной смолы. Наибольшие колебания вязкости при изменении напряжения наблюдаются для смол, степень конденсации которых незначительна. Глубоко конденсированные образцы резолы (но не перешедшие еще в резитол) показывают очень незначительные колебания вязкости при изменении напряжения*.

Исследование зависимости механических свойств резольной смолы от нагрузки при температурах ниже температуры стеклования образца показало, что резолы в стеклообразном состоянии способны давать значительные деформации. По величине деформации в стеклообразном состоянии резольная смола значительно ближе к поливинилхлориду, обладающему жесткими цепями, чем к застеклованному полиизобутилену, имеющему мягкие цепи.

Явление значительной деформируемости резольных стекол указывает на то, что они не являются обычными низкомолекулярными стеклами, деформируемость которых чрезвычайно мала. Способность резолов давать стеклообразном состоянии большие по величине деформации говорит о том, что молекулы резолы обладают малой гибкостью, подобно молекулам поливинилхлорида, вследствие чего резольные смолы в стеклообразном состоянии имеют рыхлую упаковку.

ВЫВОДЫ

1. Существенную роль в процессе отверждения резольной смолы играют взаимодействия физической природы. Подобного рода взаимодействия, образующие обратимые цепные структуры, определяют также высокоэластические свойства нафтенowych мыл и, вероятно, имеют вообще широкое распространение.

2. Резолы способны к образованию цепных структур за счет межмолекулярных связей. При действии больших напряжений резолы ведут себя, подобно низкомолекулярным аморфным телам, а при слабых механических воздействиях — аналогично линейным полимерам. Образование и распад физических цепей проявляются в резкой обратной зависимости вязкости смолы от напряжения (при повышении напряжения вязкость падает) и в обратимом исчезновении высокоэластического состояния при повышении напряжения.

3. Деформации резолы вызывают ускорение процессов конденсации, проявляющееся в необратимом возрастании вязкости. Это ускорение химических реакций обусловлено зависимостью (при не очень высоких температурах) скорости реакции от диффузии, протекающей в этих вязких системах очень медленно. Вызываемые деформацией перемещения молекул

* Следует заметить, что для новолачной смолы не наблюдается зависимости вязкости от величины напряжения. Это указывает на отсутствие в новолачах цепочек, способных разрушаться при действии даже относительно больших напряжений. Кроме того, у новолачов при деформации образца не происходит повышения вязкости, так это имеет место у резольных смол. Такое постоянство вязкости связано с отсутствием протекания дальнейших процессов конденсации в новолачных смолах при их деформации, т. е. с отсутствием реакционной способности.

кул приводят к повышению вероятности столкновения реагирующих групп и, следовательно, к ускорению реакции. Поэтому изучение влияния химических реакций отверждения на механические свойства смолы должно быть дополнено исследованием влияния механических деформаций на скорость самих химических реакций. Разделение этих двух взаимосвязанных сторон процесса неизбежно должно приводить к ошибочным выводам как о механических свойствах резольных смол, так и о характере протекающих в них химических реакций.

Институт пластмасс.
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. О. Powers, Ind. Eng. Chem., 45, 1063, 1953.
2. А. Ваншейдт, А. Итенберг и Т. Андреева, Сб. «Пластические массы», вып. 2, 132, 1937.
3. И. П. Лосев и Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат 1951.
4. K. Hultzs ch, Chemie der Phenolharze, Berlin, 1950.
5. M. N. Finemann а. J. E. Puddington, Ind. Eng. Chem., 39, 1288, 1947.
6. R. Houwink, Physikalische Eigenschaften u. Feinbau von Natur u. Kunstharn, Leipzig, 1934.
7. П. М. Козлов, Статья из сб. «Труды сессии АН СССР по органической химии», Изд-во АН СССР, 1939, стр. 91.
8. H. Stäger, W. Stieglfried Kunststofftechnik, 10, 193, 1940.
9. П. М. Козлов, Химическая промышленность, № 8, 13, 1944.
10. T. S. Carswell, High Polymers, v. 7, Phenoplasts, N. Y., 1947.
11. E. G. K. Pritchett, Chem. Ind., 7, 295, 1949.
12. Г. Б. Равич и А. А. Фролова, ДАН, 90, 391, 1953.
13. J. F. Ehlers, Koll. Zs., 130, 137, 1953.
14. J. F. Ehlers, Koll. Zs., 131, 145, 1953.
15. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и Л. И. Голубенкова, ДАН, 93, 311, 1953.
16. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ТЕПЛОТЫ ИОНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. Н. Чуокжина

Известно, что между потенциалом ионизации атомов и частотой соответствующего излучения имеется тесная связь.

Предположим наличие аналогии между ионизацией атомов в газообразном состоянии и ионизацией атомов, находящихся в сильно разбавленном растворе. Эта аналогия приемлема, поскольку известно, что:

1. Оба состояния, в которых находятся атомы, рассматриваются как аналогичные, так как к ним можно применить газовые законы.

2. Ионизация в сущности обусловлена одной и той же причиной, т. е. напряжением электрического поля. Это значит, что для двух состояний явления должны быть идентичными.

3. Если написать

$$\frac{h\nu_H}{V_H^i} = \frac{h\nu_{\text{NaCl}}}{V_{\text{NaCl}}^i} = k \quad (1')$$

где первый член представляет отношение общей энергии ионизации водорода к соответствующему напряжению, а второй — отношение энергии ионизации NaCl тоже к соответствующему напряжению), то очевидно, что численные величины этих отношений равны постоянной.

Существование константы k показывает нам, что аналогия носит фундаментальный характер и не является формальной. На основании этой аналогии явлению ионизации можно привести в соответствие частоту.

Следовательно, если рассматривать электролит, диссоциирующий в воде, например NaCl, то должно выполняться следующее условие:

$$\frac{V_H^i}{V_{\text{NaCl}}^i} = \frac{\nu_H}{\nu_{\text{NaCl}}}, \quad (1)$$

где $V_H^i = 13,53 \text{ V}$ есть общее напряжение (потенциал) ионизации, соответствующее частоте $\nu_H = 3,35 \cdot 10^{15}$ основного энергетического состояния водорода, и $V_{\text{NaCl}}^i = 4,24 \text{ V}$ — напряжение, соответствующее электролитической ионизации NaCl и ν_{NaCl} , собственная частота NaCl.

Из (1) следует

$$\nu_{\text{NaCl}} = \nu_H \frac{V_{\text{NaCl}}^i}{V_H^i} \quad (2)$$

Если подставить в (2) числовые данные, то получится следующий результат:

$$\nu_{\text{NaCl}} = 3,35 \cdot 10^{15} \cdot \frac{4,24}{13,53} = 1,034 \cdot 10^{15} \quad (2')$$

Если явление подчиняется квантованию, то можно умножить обе части равенства (2) на h (константа Планка). При этом получается выражение:

$$h\nu_{\text{NaCl}} = h\nu_H \frac{V_{\text{NaCl}}^i}{V_H^i}, \quad (3)$$

из которого после подстановки численных значений находим

$$h\nu_{\text{NaCl}} = 1,034 \cdot 10^{15} \cdot 6,61 \cdot 10^{-27} = 6,8 \cdot 10^{-12} \text{ эрг};$$

откуда для одного моля имеем

$$E_{\text{NaCl}} = 6,8 \cdot 10^{-12} \cdot 6,03 \cdot 10^{23} = 40,9 \cdot 10^{11} \text{ эрг / моль}$$

или в калориях

$$E_{\text{NaCl}} = \frac{40,9 \cdot 10^{11}}{40,19 \cdot 10^7} = 97\,600 \text{ кал / моль.}$$

Этот результат находится в согласии с данными эксперимента. В таблице сопоставлены результаты вычисления тепловых эффектов по формуле (3) с опытными данными.

Формула (3) может быть упрощена, если принять во внимание основное уравнение Шредингера:

$$\Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W + \frac{e^2 Z}{r} \right) \Psi = 0, \quad (4)$$

в котором полагаем

$$W = -Rhc \left(\frac{z^2}{n^2} \right).$$

Таким образом, если $Z^2/n^2 = 1$, для основного состояния водорода будем иметь $h\nu_{\text{H}} = -Rhc$.

Тогда формулу (3) можно записать следующим образом

$$h\nu_{\text{NaCl}} = -Rhc \frac{V_{\text{NaCl}}^i}{V_{\text{H}}^i},$$

или

$$h\nu_{\text{NaCl}} = -k \frac{V_{\text{NaCl}}^i}{V_{\text{H}}^i}, \quad (5)$$

где $k = -2,177 \cdot 10^{-11} \text{ эрг.}$

Для количественной проверки этого рассуждения найдем при помощи уравнения (5) величину

$$h\nu_{\text{NaCl}} = -2,17 \cdot 10^{-11} \cdot 0,314 = 6,8 \cdot 10^{-12} \text{ эрг,}$$

или $E_{\text{NaCl}} = 97\,600 \text{ кал / моль.}$ Результат находится в хорошем согласии с полученными по формуле (3).

Заменим отношение k/V_{H}^i (электрокинетическую энергию частицы) на k' : $k' = \frac{k}{V_{\text{H}}^i} = 1,596 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23,04 \text{ ккал / моль.}$

Тогда формула (5) может быть выражена в виде

$$h\nu = k'V^i. \quad (6)$$

При помощи формулы (6) можно отметить интересную зависимость. Именно, для электрокинетической энергии получается формула

$$E_{\text{э. к}} = e_0 \Delta V, \quad (7)$$

где e_0 — элементарный электрический заряд и ΔV — напряжение. Если положить $\Delta V = \pm 1 \text{ В / см}$, то из уравнения (7) находим

$$\begin{aligned} E_{\text{э. к}} &= 1,6 \cdot 10^{-19} \Delta V = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ В / сек.} = \\ &= 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,00057 \cdot 10^7 = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.} \end{aligned}$$

Отнесенная к молю $E_{\text{э. к}}$ будет равна

$$\begin{aligned} E_{\text{э. к}} &= 1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 6,03 \cdot 10^{23} = 9,648 \cdot 10^{11} \text{ эрг / моль} = \\ &= \frac{9,648 \cdot 10^{11}}{4,186 \cdot 10^7} = 23,04 \text{ ккал / моль.} \end{aligned}$$

Результат, полученный по уравнению (7), находится в хорошем согласии с результатами вычислений по уравнениям (1') и (6).

Для NaCl формула (7) дает следующий результат

$$h\nu_{\text{NaCl}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 4,24 = 6,784 \cdot 10^{-19} \text{ W / сек.} = 6,784 \cdot 10^{-19} \times \\ \times 1,00057 \cdot 10^7 = 6,79 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$$

на моль вещества

$$E_{\text{NaCl}} = 6,79 \cdot 10^{-12} \cdot 6,03 \cdot 10^{23} = 40,9 \cdot 10^{11} \text{ эрг / моль} = \\ = \frac{40,9 \cdot 10^{11}}{4,186 \cdot 10^7} = 97\,640 \text{ кал / моль.}$$

Согласные результаты получаются для всех электролитов; таким образом подтверждаются данные приведенной выше таблицы. Теперь можно следующим образом обосновать общее квантово-химическое уравнение для вычисления теплоты образования электролитов и теплоты ионизации элементов.

При помощи диаграммы Гроттриана можно установить соотношение, аналогичное (1), для всех элементов. Например, для ксенона будем иметь

$$\frac{V_{\text{H}}^i}{V_{\text{Xe}}^i} = \frac{\nu_{\text{H}}}{\nu_{\text{Xe}}},$$

где $V_{\text{Xe}}^i = 11,5$ есть ионизационный потенциал ксенона и ν_{Xe} — соответственно частота.

Отсюда

$$\nu_{\text{Xe}} = \nu_{\text{H}} \frac{V_{\text{Xe}}^i}{V_{\text{H}}^i}$$

$$h\nu_{\text{Xe}} = h\nu_{\text{H}} \frac{V_{\text{Xe}}^i}{V_{\text{H}}^i} \quad (8)$$

Подставив численные значения в (8) и производя вычисление, получим

$$h\nu = 18,79 \cdot 10^{-12} \text{ эрг,}$$

$$E_{\text{Xe}} = 113,3 \cdot 10^{11} \text{ эрг / моль} = 270\,000 \text{ кал / моль.}$$

Результат согласуется с экспериментом, который дает 265 500 кал / моль, для всех элементов получается также хорошее согласие с опытом. Замечая в уравнении (8) $h\nu_{\text{H}} / V_{\text{H}}^i$ на k' , получим формулу, аналогичную (6):

$$h\nu_{\text{Xe}} = k' V_{\text{Xe}}^i, \quad k' = 1,596 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Таким образом формула (6) имеет общее значение.

При вычислении теплоты образования электролитов V^i должно обозначать напряжение разложения электролита, а при вычислении теплоты ионизации под V^i следует понимать напряжение, приложенное к электродам ионизационной установки.

ВЫВОДЫ

1. Предложены уравнения (3) и (6), позволяющие рассчитывать теплоты образования электролитов и теплоты ионизации химических элементов. 2. Результаты, полученные при помощи указанных уравнений, согласуются с опытом.

К МЕТОДАМ ГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. Г. Маолов и Ю. Маслов

Данные по теплоемкостям органических соединений необходимы при решении многих вопросов, возникающих в технике, особенно в химической промышленности. При этом в инженерной практике всегда полезно иметь в распоряжении простые и вместе с тем достаточно точные методы определения термодинамических свойств.

Существующие аналитические методы, особенно статистические, крайне громоздки и трудны; без специальной подготовки далеко не все инженеры в состоянии разобраться в сложных статистических формулах и определить правильно величину нужного термодинамического свойства данного соединения. В этом отношении значительно проще закономерности для расчета термодинамических и других свойств органических соединений, описанные П. Г. Масловым [4—5].

Однако в инженерной практике более целесообразны и менее трудоемки графические методы определения термодинамических характеристик.

Один из авторов [6, 7] развил сравнительно простой и вместе с тем достаточно точный для инженерной практики графический метод определения термодинамических свойств паров органических соединений: теплоемкостей C_p^0 , констант равновесия K_p и др. Существенным недостатком этого метода является то, что при его помощи нельзя достаточно точно определять величины термодинамических свойств для первых трех, четырех членов гомологических рядов; например, в случае *n*-алканов — для метана, этана, пропана и *n*-бутана, в случае *n*-алкенов — для этена, пропена, 1-бутена и т. д. Между тем указанные органические соединения в практике встречаются особенно часто.

В настоящей статье рассматривается более полный графический метод определения теплоемкостей C_p^0 органических соединений, свободный от указанных выше недостатков, характерных для ранее предложенного метода [6].

Метод рассматривается на примере паров органических соединений нормального строения; однако в принципе он применим и к соединениям других типов; для этого их следует лишь распределить на классы по строению строения молекул.

Сущность метода заключается в том, что при одинаковых внешних условиях доли теплоемкостей C_p^0 , приходящиеся на каждую из повторяющихся групп атомов в линейной цепочке $C-C-C-$ молекул, например на метиленовые группы CH_2 , должны быть практически одинаковыми для всех представителей органических соединений гомологических рядов независимо от принадлежности соединений к типу ряда, если они расположены от начала ряда не ближе пятого члена [4, 5]. Пусть будет известна зависимость молярной теплоемкости C_p^0 от абсолютной температуры при постоянном давлении (в стандартном состоянии) в достаточно широком интервале температур для каких-либо двух соседних членов одного из гомологических рядов паров органических соединений, расположенных от начала ряда дальше пятого члена. В качестве последнего возьмем ряд *n*-алканов. Зависимость $C_p^0 = f(T)$ для них может быть получена на основании экспериментальных данных или любым

на рис. 1 нанесены графики зависимости для паров *n*-гептана (кривая 1) и *n*-гексана (кривая 2).

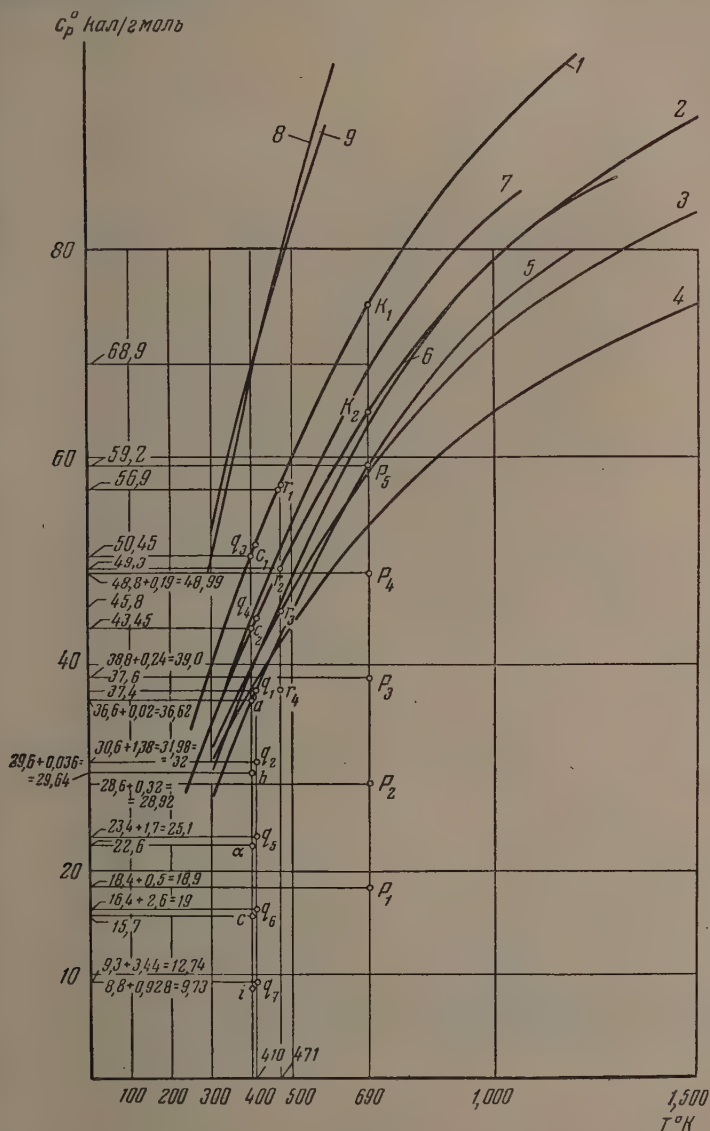


Рис. 1

Пусть, далее, будут известны формулы типа $C_p^i = f(T)$ для одного из представителей других гомологических рядов паров органических соединений сходственного строения с тем рядом, для которого построены кривые 1 и 2 на рис. 1 (у нас для ряда *n*-алканов сходственными будут гомологические ряды нормального строения, например *n*-алкены, 2-алкены, 1-алкены, *n*-спирты, альдегиды и т. д.); эти представители следует брать, как можно дальше от начала ряда, и во всяком случае не ближе пятого

функций абсолютной температуры, для первых четырех-пяти членов логических рядов соединений, указанных на рис. 1. Эти поправки чены по данным, приведенным в [4]. На рис. 2 сплошные кривые 1, 4 и 5 дают поправки к теплоемкостям для метана, этана, пропана,

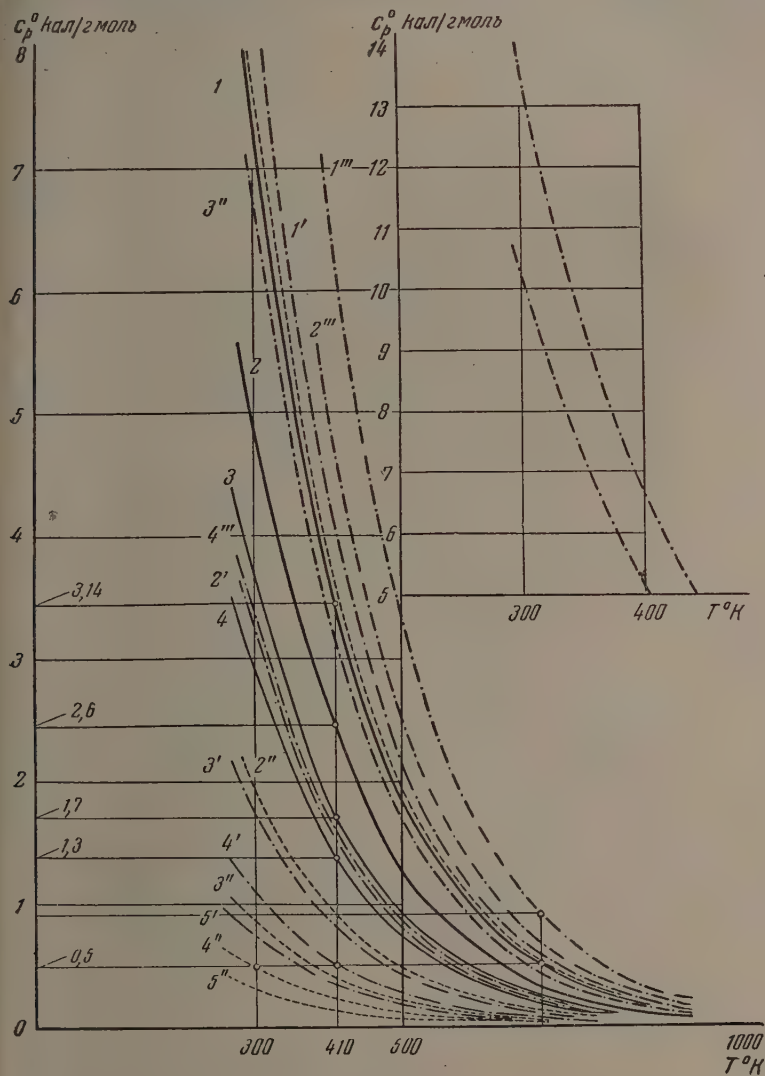


Рис. 3

бутана и н-пентана, соответственно; кривые, обозначенные цифрами 1', 3' и 4', изображают поправки к теплоемкостям для этена, пропена, 1-тена и 1-пентена, соответственно; прямые 1'', 2'', 3'', 4'', 5'' изображают поправки к теплоемкостям C_p^0 для этина, пропина, н-бутина, н-пентина и н-гексина, как функции абсолютной температуры, соответственно. Далее, на рис. 3 сплошные кривые 1, 2, 3 и 4 дают поправки к теплоемкостям C_p^0 метанола, этанола, пропанола, бутанола; кривые 1', 2', 3', 4' и 5' — поправки к теплоемкостям муравьиного, уксусного, пропионового, масляного и валерианового альдегидов; кривые 1'', 2'', 3'', 4'' и 5'' — поправки

к теплоемкостям C_p° муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой кислотам; кривые $1'''$, $2'''$, $3'''$ и $4'''$ — поправки к теплоемкостям метилформата, этилацетата, пропилпропионата и бутилпропионата, соответственно, в их зависимости от абсолютной температуры. Поправки, найденные по кривым рис. 2 и 3, прибавляются к значениям соответствующих теплоемкостей, полученных графически по рис. 1.

Предлагаемый метод основан на следующей идее, если все вещество брать в одинаковой фазе, т. е. в газообразной, жидкой или твердой, то при одинаковых фиксированных внешних условиях доли молекулярного, и в ряде случаев, другого физического свойства, относящиеся на каждую из повторяющихся групп атомов в цепочке $\text{P}-\text{P}$ молекулы, в частности на каждую из метиленовых групп, остаются практически одинаковыми для представителей всех гомологических рядов органических или неорганических соединений, независимо от их принадлежности к типу гомологического ряда, если эти представители содержат не менее пяти повторяющихся групп в цепочке молекулы. В такой оцененной форме эта идея вытекает из наших предыдущих работ [1—5] и свою очередь опирающихся на исследования Россини, Прозена и применительно к теплотам сгорания и образования некоторых гомологических рядов органических соединений в газообразном (стандартно жидком состояниях. Россини и его соавторы пользовались аддитивностью по метиленовым группам CH_2 еще в 1947 г. [12]...

На рис. 1 заключенные между кривыми 1 и 2 отрезки нормалей, проведенных к оси абсцисс, представляют собой доли молярной теплоемкости C_p° , приходящиеся на каждую из метиленовых групп CH_2 соответствующей температуре; например, на рис. 1 при температуре 690°K эта доля изображается отрезком $k_1 k_2$.

Каким путем определять теплоемкости C_p° графически по рис. 1 и 3? Это лучше всего иллюстрировать примерами.

Определим теплоемкость n -гептана, n -гексана и n -пептана при 400°K . С этой целью восстанавливаем нормаль к оси абсцисс в точке, соответствующей температуре 400°K ; затем отрезок c_1 и c_2 , изображающий долю теплоемкости на одну метиленовую группу CH_2 при 400°K , откладываем от точки c_2 один раз вниз по нормали и из точек на ней c_2 и c_1 , восстановив перпендикуляры к оси ординат, находим значения теплоемкостей указанных соединений; они равны 50, 42, 43, 44, 36,6 кал/моль·град между тем как по точным новейшим спектроскопическим формулам Пирсона и Пиментел [8] они составляют 50, 42, 43, 47, и 53 кал/моль·град, соответственно. Таким образом совпадение вполне удовлетворительное; поэтому для соединений, расположенных в ряду алканов дальше n -бутана, вводить поправки по рис. 2 и 3 нет никакой необходимости. Если от точки a вниз по той же нормали отложить отрезок c_1 еще четыре раза и из полученных точек b , d , e и i провести перпендикуляры к оси ординат, то также легко найти при 400°K теплоемкости n -пентана, пропана, этана и метана; они равны 29,6; 22,6; 15,7 и 8,8 кал/моль·град соответственно; по формулам Пирсона и Пиментел [8] теплоемкость n -бутана составляет 29,6 кал/моль·град, а теплоемкости пропана, этана и метана по нашим формулам [1, 4] равны 22,72; 15,93 и 9,73 кал/моль·град. Из сравнения данных очевидно, что к найденным графически теплоемкостям, по крайней мере, трех соединений — пропана, этана и метана необходимо найти поправки.

Для этого на рис. 2 в точке, отвечающей 400°K , следует восстановить нормаль к оси абсцисс до пересечения с кривыми 1, 2 и 3 и из полученных точек пересечения, в свою очередь, построить перпендикуляры к оси ординат; тогда по точкам пересечения перпендикуляров с осью ординат найдем поправки 0,928; 0,205 и 0,076 кал/моль·град к теплоемкостям метана, этана и пропана; прибавляя их к соответствующим теплоемкостям,

ным по рис. 1, окончательно получим теплоемкости C_p° метана, этана и пропана: 9,73; 15,905 и 22,68 кал/моль·град, соответственно; они практически совпадают с их значениями 9,72, 15,93 и 22,72 кал/моль·град, найденными по точным формулам [1,4], и хорошо согласуются с опытом. Графически можно по рис. 1 для молярной теплоемкости н-гексана при 469° К и н-пентана при 466° К легко найти значения 49,3 и 56,9 кал/моль·град (рис. 1), что время как весьма точный эксперимент Веддингтона и Дуслина [10] для теплоемкости н-гексана дает 49,46 кал/моль·град и Веддингтона и соавт. для C_p° н-гептана — 57 кал/моль·град. Как видно, и здесь согласие с опытом вполне удовлетворительное.

В заключение определим графически теплоемкости первых пяти членов паров н-спиртов при 410° К. С этой целью на рис. 1 проводим нормаль из абсцисс в точке, соответствующей 410° К; отрезок q_3q_4 нормали, заключенный между кривыми 1 и 2, откладываем от точки q_1 , лежащей на кривой 5, вниз по нормали четыре раза; затем из отмеченных таким образом точек q_1, q_2, q_5, q_6, q_7 проводим перпендикуляры к оси ординат (рис. 1) и на последней отсчитываем значения теплоемкостей 37,6; 30,6; 23,4; 19,4 и 9,3 кал/моль·град для пентанола, бутанола, пропанола, этанола и метанола, соответственно. Теперь по рис. 3 определяем поправки к только найденным теплоемкостям первых четырех членов н-спиртов. Для этого к оси абсцисс в точке 410° К восстанавливаем нормаль; из полученных точек пересечения нормали с кривыми 1, 2, 3 и 4 снова проводим перпендикуляры к оси ординат, на которой сразу же находим необходимые поправки к теплоемкостям метанола 3,44 кал/моль·град, этанола 2,6 кал/моль·град, пропанола 1,7 кал/моль·град и бутанола 1,4 кал/моль·град (рис. 3); прибавив поправки к соответствующим значениям, найденным по рис. 1, получаем теплоемкости пентанола, бутанола, пропанола, этанола и метанола, а именно: 37,6; 32; 25,1; 19 и 12,74 кал/моль·град, соответственно. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с расчетными и опытами других исследователей; так, по расчетам А. А. Введенского [12] теплоемкость пентанола при той же температуре равна 37,51 кал/моль·град; теплоемкость н-бутанола по опытам Беневитта и Рознера [12] равна 32,6 кал/моль·град, а по формуле тех же авторов [12] — 32 кал/моль·град по расчетам А. А. Введенского [12] — 31,6 кал/моль·град и по формуле Братца [12] — 32,5 кал/моль·град. Как видно, наши данные неплохо согласуются с данными из других источников, но определяются значительно проще.

Заметим, что в случае эфиров, кетонов или других соединений, содержащих по две три и т. д. неразветвленные углеродные цепочки, отрезки k_1 , k_2 и т. д., нормалей, заключенных между кривыми 1 и 2 на рис. 1, не тем как начинать их откладывать на нормалях, следует удваивать, а не прибавлять и т. д.

ВЫВОДЫ

1. Предложен более полный, в сравнении с [6, 7], графический метод определения теплоемкостей C_p° паров органических соединений в широком интервале температур. Метод отличается простотой пользования, быстротой и точностью определения молярных теплоемкостей, достаточной для технических целей.

2. Метод рассмотрен на примере органических соединений, содержащих неразветвленную углеродную цепочку, т. е. для соединений нормального строения. Однако в принципе он справедлив для паров любых соединений; для этого все разветвленные соединения надо объединить в гомологические ряды по сходству строения молекул.

3. Как уже указывалось ранее [5—7], по этому же принципу нетрудно развить графические методы для определения других термодинамических и нетермодинамических свойств органических соединений.

Поступило
30.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, Усп. химии, 25, 1069—1119, 1956.
 2. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, 27, 505, 1953.
 3. П. Г. Маслов, Журн. прикл. химии, 26, 5, 543; 7,749; 4,388, 1953.
 4. П. Г. Маслов, Журн. прикл. химии, 29, 2401, 1956.
 5. П. Г. Маслов, Докторская диссертация, МГПИ им. Ленина, 1953.
 6. П. Г. Маслов, Журн. прикл. химии, 28, 330, 1955.
 7. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, 29, 62, 1955.
 8. W. B. Pirson and G. G. Pimentel, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1953.
 9. O. W. Scott, G. Waddington, J. G. Smith, H. M. Huffman, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2767, 1949.
 10. G. Waddington, D. R. Douslin, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2, 1949.
 11. G. Waddington, S. S. Todd, H. M. Huffman, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 22, 1947.
 12. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостептехиздат, 1949.
-

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ФЕНОЛ—ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ В ПРИСУТСТВИИ α -МЕТИЛСТИРОЛА

С. Ш. Бык и Р. Г. Строителева

Среди бинарных фенолсодержащих систем представляет интерес система фенол — изопропилбензол, для которой до сих пор отсутствуют температурные данные по равновесию жидкость — пар. Представляет также значительный практический интерес установить влияние на равновесие бинарной системы третьего компонента, α -метилстирола.

Выяснению этих вопросов и посвящено настоящее сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных компонентов. Для проведения работы был взят фенол «чистый», который подвергался разгонке на лабораторной напорной колонке в 20 теоретических тарелок.

Технический изопропилбензол подвергался химической очистке (обработка серной кислотой и щелочью), перегонялся с водяным паром, сушился прокаленным поташом и затем перегонялся на ректификационной колонке.

Технический α -метилстирол очищался двукратной ректификацией на колонке в теоретических тарелок. В табл. 1 приведены физические константы компонентов

Таблица 1

Физические константы исходных компонентов

	Фенол	α -Метилстирол	Изопропилбензол
Т. кип.	181,2°C (760 мм рт. ст.)	163,7° (758 мм рт. ст.)	150,6° (760 мм рт. ст.)
d	1,055 (45°C)	0,9081 (20°C)	0,8616 (20°C)
n_D	1,5390 (45°C)	1,5350 (20°C)	1,4912 (20°C)
Т. пл.	40,6°C	—	—

Таблица 2

Плотности и показатели преломления бинарной системы фенол—изопропилбензол при 45°

Исходная смесь в вес. %		$n_D^{45^\circ}$	d^{45°	$\Delta n_{\text{адд}}^{\text{абс}}$	$\Delta d_{\text{адд}}^{\text{абс}}$
% Фенола	% изопропилбензола				
100	0	1,5390	1,0550	—	—
97,5	2,5	1,5375	1,0490	—0,0023	—0,0007
94,78	5,22	1,5362	1,0424	—0,0022	—0,0013
90	10	1,5327	1,0299	—0,0015	—0,0012
85	15	1,5302	1,0077	—0,0024	—0,0016
80	20	1,5258	1,0060	—0,0015	—0,0023
70	30	1,5192	0,9825	—0,0016	—0,0027
60	40	1,5130	0,9599	—0,0026	—0,0027
50	50	1,5068	0,9389	—0,0019	—0,0034
40	60	1,5007	0,9200	—0,0017	—0,0053
30	70	1,4950	0,8964	—0,0017	—0,0014
20	80	1,4888	0,8770	—0,0009	—0,0010
10	90	1,4833	0,8586	—0,0005	—0,0008
0	100	1,4778	0,8404	—	—

Примечание. При вычислении Δn концентрации компонентов выражались в весовых, а объемными процентами.

Таблица

Плотности и показатели преломления тройной системы фенол— α -метилстирол—изопропилбензол при 45°

Состав смеси (вес. %)					Состав смеси (вес. %)				
% фенола	% α -метил- стирола	% изопропил- бензола	d_{45}°	$n_{D}^{45^{\circ}}$	% фенола	% α -метил- стирола	% изопропил- бензола	45°	$n_D^{45^{\circ}}$
98,0	1,0	1,0	1,0499	1,538	45,0	10,0	45,0	0,9324	1,508
96,0	1,0	3,0	1,0456	1,5365	45,0	20,0	35,0	0,9377	1,513
96,0	3,0	1,0	1,0470	1,5375	45,0	30,0	25,0	0,9412	1,517
94,0	2,0	4,0	1,0413	1,536	45,0	40,0	15,0	0,9469	1,522
94,0	4,0	2,0	1,0429	1,5368	45,0	50,0	5,0	0,9525	1,526
94,0	5,0	1,0	1,0435	1,5375	40,0	2,0	58,0	0,9183	1,501
92,0	2,0	6,0	1,0363	1,5347	40,0	10,0	50,0	0,9217	1,505
92,0	4,0	4,0	1,0375	1,5360	40,0	20,0	40,0	0,9268	1,509
92,0	6,0	2,0	1,0388	1,5363	40,0	30,0	30,0	0,9330	1,514
90,0	2,0	8,0	1,0311	1,5335	40,0	40,0	20,0	0,9374	1,519
90,0	6,0	4,0	1,033	1,5378	40,0	50,0	10,0	0,9422	1,523
90,0	8,0	2,0	1,0348	1,536	35,0	2,0	63,0	0,9078	1,498
88,0	2,0	10,0	1,0269	1,5325	35,0	10,0	55,0	0,9113	1,502
88,0	6,0	6,0	1,0284	1,534	35,0	20,0	45,0	0,9162	1,506
88,0	10,0	2,0	1,0311	1,536	35,0	30,0	35,0	0,9214	1,511
86,0	2,0	12,0	1,0216	1,5307	35,0	40,0	25,0	0,9268	1,515
86,0	5,0	9,0	1,0229	1,5333	35,0	50,0	15,0	0,9318	1,520
86,0	8,0	6,0	1,0254	1,5345	35,0	60,0	5,0	0,9363	1,525
86,0	12,0	2,0	1,0268	1,535	30,0	2,0	68,0	0,8977	1,495
83,0	2,0	15,0	1,0145	1,5285	30,0	10,0	60,0	0,9010	1,499
83,0	5,0	12,0	1,0161	1,530	30,0	20,0	50,0	0,9062	1,503
83,0	10,0	7,0	1,0192	1,5325	30,0	30,0	40,0	0,9114	1,508
83,0	15,0	2,0	1,0212	1,5347	30,0	40,0	30,0	0,9161	1,512
80,0	2,0	18,0	1,0068	1,5267	30,0	50,0	20,0	0,9211	1,517
80,0	5,0	15,0	1,0090	1,528	30,0	60,0	10,0	0,9262	1,521
80,0	10,0	10,0	1,0114	1,5305	25,0	2,0	73,0	0,8873	1,510
80,0	15,0	5,0	1,0146	1,5333	25,0	10,0	65,0	0,8917	1,496
75,0	2,0	23,0	0,9955	1,5240	25,0	20,0	55,0	0,8963	1,500
75,0	5,0	20,0	0,9972	1,525	25,0	30,0	45,0	0,9008	1,505
75,0	10,0	15,0	0,9986	1,5271	25,0	40,0	35,0	0,9049	1,508
75,0	15,0	10,0	1,0031	1,5296	25,0	50,0	25,0	0,9009	1,514
75,0	20,0	5,0	1,0056	1,5322	25,0	60,0	15,0	0,9161	1,519
70,0	2,0	28,0	0,9840	1,5202	25,0	70,0	5,0	0,9212	1,523
70,0	5,0	25,0	0,9858	1,5217	20,0	2,0	78,0	0,8779	1,489
70,0	10,0	20,0	0,9885	1,5240	20,0	10,0	70,0	0,8818	1,493
70,0	15,0	15,0	0,9914	1,5263	20,0	20,0	60,0	0,8871	1,497
70,0	20,0	10,0	0,9934	1,529	20,0	30,0	50,0	0,8917	1,502
70,0	25,0	5,0	0,9968	1,5311	20,0	40,0	40,0	0,8966	1,506
65,0	2,0	33,0	0,9720	1,5170	20,0	50,0	30,0	0,9014	1,511
65,0	5,0	30,0	0,9741	1,5185	20,0	60,0	20,0	0,9056	1,515
65,0	10,0	25,0	0,9766	1,5210	20,0	70,0	10,0	0,8818	1,493
65,0	15,0	20,0	0,9792	1,5230	15,0	2,0	83,0	0,8690	1,486
65,0	22,5	12,5	0,9842	1,5270	15,0	10,0	75,0	0,8724	1,490
65,0	30,0	5,0	0,9883	1,530	15,0	20,0	65,0	0,8766	1,494
60,0	2,0	38,0	0,9608	1,514	15,0	30,0	55,0	0,8820	1,499
60,0	10,0	30,0	0,9651	1,5175	15,0	40,0	45,0	0,8863	1,503
60,0	20,0	20,0	0,9706	1,5225	15,0	50,0	35,0	0,8903	1,507
60,0	30,0	10,0	0,9755	1,5270	15,0	60,0	25,0	0,8962	1,512
55,0	2,0	43,0	0,9498	1,4927	15,0	70,0	15,0	0,9009	1,517
55,0	10,0	35,0	0,9541	1,5145	15,0	80,0	5,0	0,9062	1,521
55,0	20,0	25,0	0,9587	1,5192	10,0	2,0	88,0	0,8591	1,484
55,0	30,0	15,0	0,9647	1,5240	10,0	10,0	80,0	0,8630	1,487
55,0	40,0	5,0	0,9696	1,5286	10,0	20,0	70,0	0,8701	1,491
50,0	2,0	48,0	0,9388	1,5080	10,0	30,0	60,0	0,8719	1,494
50,0	10,0	40,0	0,9419	1,5112	10,0	40,0	50,0	0,8766	1,496
50,0	20,0	30,0	0,9484	1,5160	10,0	50,0	40,0	0,8815	1,504
50,0	30,0	20,0	0,9536	1,5207	10,0	60,0	30,0	0,8864	1,509
50,0	40,0	10,0	0,9584	1,5253	10,0	70,0	20,0	0,8908	1,513
45,0	2,0	53,0	0,9290	1,5046	10,0	80,0	10,0	0,8958	1,518

Таблица 3 (продолжение)

Состав смеси (вес. %)			d^{45°	$n_D^{45^\circ}$	Состав смеси (вес. №)			d^{45°	$n_D^{45^\circ}$
% фенола	% α -метил-стирола	% изопропил-бензола			% фенола	% α -метил-стирола	% изопропил-бензола		
5,0	2,0	93,0	0,8497	1,4817	1,0	2,0	97,0	0,8424	1,4980
5,0	10,0	85,0	0,8536	1,4850	1,0	10,0	89,0	0,8469	1,4824
5,0	20,0	75,0	0,8588	1,4893	1,0	20,0	79,0	0,8511	1,4867
5,0	30,0	65,0	0,8630	1,4936	1,0	30,0	69,0	0,8554	1,4910
5,0	40,0	55,0	0,8672	1,4790	1,0	40,0	59,0	0,8597	1,4951
5,0	50,0	45,0	0,8720	1,5018	1,0	50,0	49,0	0,8646	1,4996
5,0	60,0	35,0	0,8769	1,5058	1,0	60,0	39,0	0,8691	1,5039
5,0	70,0	25,0	0,8512	1,5105	1,0	70,0	29,0	0,8743	1,5015
5,0	80,0	15,0	0,8865	1,5152	1,0	80,0	19,0	0,8784	1,5128
5,0	90,0	5,0	0,8911	1,5196	1,0	90,0	9,0	0,8838	1,5171

после их очистки. Температура кипения определялась абулиметром Свентославского, плотность — пикнометром и показатель преломления — рефрактометром РЛУ.

Метод анализа. Анализ равновесных фаз проводился путем измерения плотности и показателя преломления. Состав анализируемой пробы определялся калибровочным кривым зависимости плотности и показателя преломления от состава, построенным на основании предварительно полученной табл. 2 (анализ бинарной системы фенол — изопропилбензол) и по аналитическому треугольнику с кривыми постоянных значений n_D и d (анализ тройной системы фенол — изопропилбензол — метилстирол). С целью получения исходных калибровочных данных были измерены при 45°C плотности и показатели преломления указанных выше бинарной и тройной систем. Полученные значения n_D и d приведены в табл. 2, 3.

Определение равновесных составов жидкость — пар. Определение состава равновесных фаз проводилось в изобарических условиях в приборе, работающем по принципу термосифонной циркуляции. Конструкция прибора, методика работы на нем подробно описаны в литературе [1,2], эта же конструкция была нами применена ранее при исследовании других фенолсодержащих систем [3,4].

Равновесие изучалось при $p = 760$ мм рт. ст.

К моменту отбора равновесных проб температура циркулирующей парожидкостной смеси оставалась в течение 1,5—2 час. постоянной в пределах $0,1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бинарная система фенол — изопропилбензол. Равновесные данные, полученные для бинарной системы, приведены в табл. 4 и на диаграммах: температура кипения — состав и распределение изопропилбензола в жидкой и парообразной фазах (рис. 1, 2).

Таблица 4

Равновесные составы жидкости и пара системы фенол — изопропилбензол при давлении 760 мм рт. ст.

$^\circ\text{C}$	Вес. % изопропилбензола		$^\circ\text{C}$	Вес. % изопропилбензола	
	в паре	в жидкости		в паре	в жидкости
178,0	8,0	2,5	160,7	62,5	37,0
176,2	13,0	4,0	158,9	66,0	42,0
173,6	22,0	8,0	157,0	69,95	46,5
170,1	33,0	11,0	154,7	74,0	57,0
168,5	40,0	15,0	154,0	77,5	63,5
166,6	46,0	21,0	151,8	88,5	85,0
162,0	59,5	31,5	150,8	94,0	93,0
161,6	59,0	30,5			

Из полученных равновесных данных следует, что наибольшее обогащение паровой фазы изопропилбензолом наблюдается в области малых и средних концентраций изопропилбензола в равновесной жидкости.

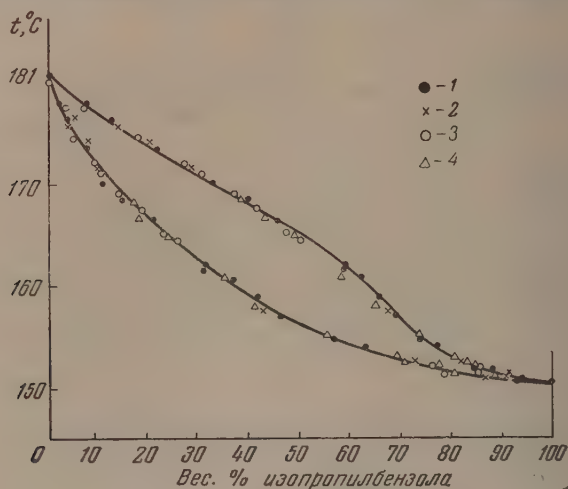


Рис. 1. Зависимость температуры кипения системы фенол—изопропилбензол в присутствии α -метилстирола от состава равновесных фаз при давлении 760 мм рт. ст. 1 — бинарная система фенол — изопропилбензол; 2: 0,5—1,0%; 3: 2,0—2,5%; 4—3,5—4,4% α -метилстирола в жидкости

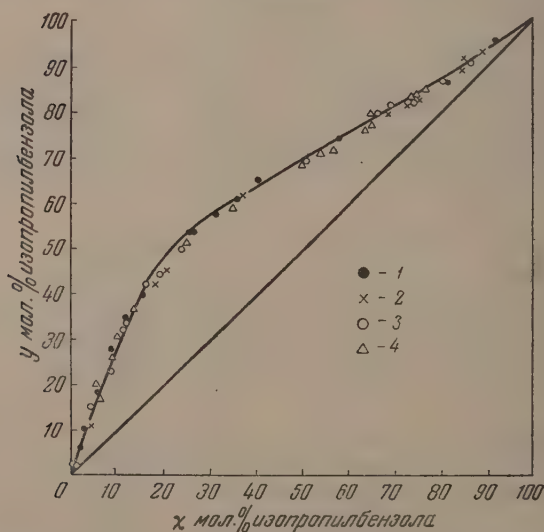


Рис. 2. Кривая распределения изопропилбензола между жидкостью и паром. Обозначения те же, что и на рис. 1

фазе, что же касается области больших концентраций изопропилбензола, как это видно из рис. 1, 2, ректификационное разделение бинарной системы является затруднительным.

Тройная система фенол — изопропилбензол — α -метилстирол. Наибольший практический интерес представляет система с небольшими (до 5%) количествами α -метилстирола.

Как это видно из рис. 1, 2, добавки в бинарную систему небольших количеств α -метилстирола практически не влияют на кривую равновесия фенол — изопропилбензол.

ВЫВОДЫ

1. Измерены показатели преломления и плотности бинарной системы фенол — изопропилбензол и тройной системы фенол — изопропилбензол — α -метилстирол при 45° С.
2. Исследовано равновесие жидкость — пар бинарной системы фенол — изопропилбензол при 760 мм рт. ст. Установлено, что наиболее выпуклый асток кривой равновесия соответствует малым и средним (до 60%) концентрациям изопропилбензола в жидкой фазе.
3. Исследовано равновесие жидкость — пар в тройной системе фенол — изопропилбензол — α -метилстирол при 760 мм рт. ст. Показано, что присутствие небольших (до 5%) количеств α -метилстирола практически сказывается на распределении наиболее летучего компонента (изопропилбензола) в равновесных фазах.

Институт синтетических спиртов
и органических продуктов
Москва

Поступила
30.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

- Gillispie, Ind. Eng. Chem., An. Ed., 18, 575, 1946.
В. А. Киреев, Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени, Журн. физ. химии, 26, 352, 1952.
Л. И. Щербак, С. Ш. Бык, М. Э. Аэров, Журн. прикл. химии, 28, 1120, 1955.
Л. И. Щербак, С. Ш. Бык, Журн. физ. химии, 30, 56, 1956.
С. Ш. Бык, Л. И. Щербак, Р. Г. Строительова, Журн. физ. химии, 30, 305, 1956.

КИНЕТИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ ВОЛНАМИ

II. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА СТРУКТУРНОГО УСИЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ВОЛНАМИ МОЛЕКУЛ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТРУКТУРНЫХ АНСАМБЛЕЙ

С. С. Васильев

Ранее было показано [1], что для молекул, входящих в состав структурных ансамблей, следует ожидать особых условий возбуждения. В стоящей работе эти особые условия возбуждения выясняются более подробно, причем показывается, каким образом может быть вычислен «коэффициент структурного усиления процессов возбуждения молекул электромагнитными волнами», показывающий, во сколько раз изменяется скорость возбуждения молекул в том случае, когда эти молекулы включаются в состав структурных ансамблей.

Заметим прежде всего, что, желая перейти от статистического ансамбля молекул к структурному, мы можем выбрать один из следующих двух способов рассуждения.

Можно представить себе структурный ансамбль как гигантскую молекулу, образованную сцеплением в определенном порядке более простых молекул. Но можно, наоборот, начать с того, что представить молекулу эквивалентными схемами электромагнитных колебательных контуров, учитывая при этом те поправки, которые вводятся квантовой теорией в описание процессов поглощения и излучения энергии электромагнитного поля квантовыми системами. Такие контуры можно называть «молекулярными колебательными контурами». Затем, методами, известными из теории электромагнитных колебаний в макроскопических системах, можно выяснить, как меняются условия поглощения энергии молекулярными колебательными контурами в тех случаях, когда такие контуры входят в более сложные колебательные системы.

В настоящей работе мы будем следовать этому второму пути исследования.

СХЕМА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО КОНТУРА

Классическая теория дисперсии рассматривает атомы и молекулы как колебательные системы, в которых осциллирующий электрон удерживается квазиупругой связью. Эта простейшая модель и до сих пор является наиболее естественным исходным пунктом для более точного рассмотрения проблем, связанных с теорией дисперсии и с теорией интенсивностей спектральных линий. Поэтому мы начнем свой анализ с рассмотрения именно этой модели, сопоставив ей эквивалентную схему молекулярного электромагнитного колебательного контура.

Для случая одномерных колебаний электрона его движение описывается равенством:

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + kx = eE,$$

где m — масса электрона, b — коэффициент трения электрона, k — коэффициент квазиупругой связи, x — смещение электрона, \dot{x} , \ddot{x} — скорость и ускорение смещения, e — заряд электрона, E — напряженность действующего на электрон электрического поля.

С другой стороны, колебание заряда q в системе, в которой индуктивность L , сопротивление R и емкость C соединены последовательно, описывается выражением:

$$L\ddot{q} + R\dot{q} + \frac{q}{C} = V, \quad (2)$$

где \dot{q} , \ddot{q} — скорость и ускорение колебания заряда, V — напряжение, действующее на рассматриваемый контур. Формальная аналогия в структуре уравнений (1) и (2) рассматривалась в большом числе раз [2]. Здесь мы используем эту аналогию для доказательства эквивалентности схем осциллирующего электрона и молекулярного колебательного контура, которые изображены на рис. 1.

Осциллирующий электрон мы изображаем, как обычно, материальной точкой, несущей отрицательный заряд e и колеблющейся около положительно заряженного центра в сфере радиуса a . Молекулярный колебательный контур представляем в виде двух близко поляризуемых («металлоподобных») шаров диаметра a , соединенных катушкой индуктивности достаточно малой протяженности, благодаря чему протяженность всего контура l оказывается приблизительно равной удвоенной величине диаметра указанных шаров: $l \sim 2a$. Для простоты рассуждения допустим также, что направление прямой, соединяющей центры указанных поляризуемых шаров, совпадает с направлением электрических силовых линий электромагнитного поля, вызывающего поляризацию.

При малом затухании собственная круговая частота колебания энергии в системах, описываемых равенствами (1), (2), определяется соотношениями:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{1}{LC}}. \quad (3)$$

Коэффициент затухания γ определяется равенством

$$\gamma = \frac{b}{m} = \frac{R}{L} \quad (4)$$

Подставляя (3) и (4) в (1) и (2), получаем

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E, \quad (5)$$

$$\ddot{q} + \gamma\dot{q} + \omega_0^2 q = \frac{1}{L} V. \quad (6)$$

Обычно полагают $x = x^0 \exp(j\omega t)$, где x^0 — амплитуда колебания электрона, ω — круговая частота колебания электрического поля, действующего на электрон, j — оператор, выражающий мнимую единицу $j = \sqrt{-1}$. Тогда из (5) получается

$$x = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma\omega} \frac{e}{m} E. \quad (7)$$

В однородном поле абсолютная величина вектора электрической индукции D и абсолютная величина вектора напряженности электрического поля E связаны соотношением:

$$D = \epsilon E = E + 4\pi P, \quad (8)$$

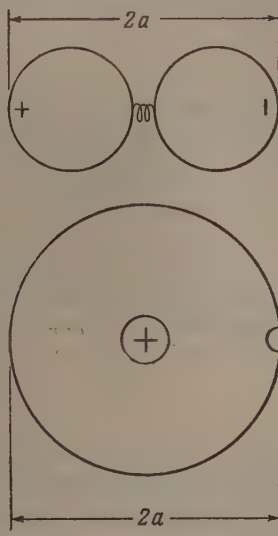


Рис. 1

где ϵ — коэффициент диэлектрической проницаемости среды между кладками конденсатора, P — абсолютная величина вектора поляризации. Если считать, что рассматриваемые молекулы находятся в таком однородном поле и взаимодействие между этими молекулами мало, можно положить $P = nex$, где n — концентрация поляризуемых молекул, ex — величина дипольного момента элементарного диполя, образующегося в результате поляризации. Тогда из (7) и (8) получают

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2 n}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma\omega}.$$

К аналогичному выражению мы придем, основываясь на указанной схеме молекулярного колебательного контура. Для этого положим $q = q^0 \exp(j\omega t)$, где q^0 будет амплитудой колебания заряда в таком контуре. Далее заметим, что для рассматриваемого случая $V = El$. Тогда из (10) получим

$$q = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2j\gamma\omega} \frac{l}{L} E. \quad (11)$$

Кроме того, дипольный момент элементарных диполей, возникающих при поляризации, теперь, очевидно, равен ql . Поэтому $P = nql$. Тогда из (10) получим

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi l^2 n}{L} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma\omega}. \quad (12)$$

Легко убедиться в том, что размерность величин e^2/m и l/L — одна и та же. Таким образом уравнение (11) окажется тождественным уравнению (9), если индуктивность молекулярного колебательного контура положить равной

$$L = m \frac{l^2}{e^2}. \quad (13)$$

Емкость каждого из поляризуемых шаров рассматриваемого молекулярного колебательного контура равна $l/4$. Так как эти шары соединены последовательно, то общая емкость системы будет равна

$$C = \frac{l}{8}. \quad (14)$$

Тогда, согласно (3), (12), (13), собственная круговая частота колебаний энергии в молекулярном колебательном контуре будет равна

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{ma^3}}, \quad (15)$$

где положено $a = l/2$. Формула (14) совпадает с формулой Томсона, определяющей собственную круговую частоту колебаний квазиупругого элементарного, колеблющегося около центра шара радиуса a [13, стр. 79].

Таким образом мы убеждаемся в принципиальной возможности представить колебания энергии внутри молекул при помощи схем, обычно употребляемых для изображения колебаний энергии в электромагнитных макроскопических контурах. Нашей задачей должен явиться теперь учет того обстоятельства, что молекулярный колебательный контур обладает особенностями квантовых систем, что отражается на его способности поглощать энергию электромагнитного поля.

Для того чтобы осуществить такой переход от «классических» систем к системам квантовым, рассмотрим прежде всего формулы, при помощи которых определяется коэффициент поглощения электромагнитных волн в системе, в которой молекулы находятся в состоянии простого статистического смещения и концентрация которых равна n .

Для частоты $\nu = \omega / 2\pi$ классическая теория определяет коэффициент поглощения в расчете на единицу длины пути светового луча посредством формулы ([3], р. 144)

$$k_\nu = \frac{4\pi^2 n}{mc} \frac{\omega^2 \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (15)$$

где c — скорость света в вакууме, e — заряд электрона, m — масса электрона, ω_0 — собственная круговая частота колебания поглощающего осциллятора. Полагая $\omega_0 = \Delta\omega$ и замечая, что для сравнительно узкой полосы поглощения в области достаточно коротких волн всегда можно положить $\Delta\omega \ll \omega_0$ и $\Delta\omega \ll \omega$, из (15) получают ([4], стр. 165):

$$k_\nu \approx \frac{\pi e^2 n}{mc} \frac{\gamma}{(\Delta\omega)^2 + (\gamma^2/4)}. \quad (16)$$

Из этой формулы видно, что при $|\Delta\omega| = 0$ коэффициент поглощения k_ν достигает своего максимального значения, а при $\Delta\omega = \Delta\omega_{1/2} = \pm \gamma/2$ величина k_ν равна половине этого максимального значения. Поэтому постоянная затухания γ оказывается важной абсолютной величиной полной полуширины линии $|\Delta\omega_{1/2}|$. Дальнейшие расчеты показывают, что полная энергия, отнимаемая классическим осциллятором от электромагнитного поля, оказывается не зависящей от полуширины спектральной линии. Так, если спектральная плотность излучения u_ν постоянна в пределах удвоенной полуширины рассматриваемой спектральной линии, то в единице объема, согласно (15), в единицу времени поглощается количество энергии, равное ([3], стр. 145—147):

$$W = c \int_0^\infty k_\nu u_\nu d\nu \approx \frac{2e^2 n}{m} u_\nu \int_{-\omega_0}^\infty \frac{\gamma \omega^2 d\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \frac{\pi e^2 n}{m} u_\nu. \quad (17)$$

Здесь пределы интегрирования 0; ∞ заменяются на $-\omega_0$; ∞ для простоты конечной формулы, выражающей результат интегрирования. Такая замена оказывается возможной потому, что подынтегральная функция заметно отличается от нуля только в узком интервале частот, и поэтому изменение пределов интегрирования практически не сказывается на абсолютном значении искомого результата.

Однако найденное значение мощности W явно не удовлетворяет опытным данным, так как формула (17) показывает, что полное поглощение W , вычисляемое на основе классических представлений, оказывается вовсе не зависящим от природы поглощающих осцилляторов, т. е. должно быть одинаковым для всех атомов и молекул. Поэтому и оказывается необходимым обратиться к соответствующим поправкам. Эти поправки вводятся квантовой теорией следующим образом.

Квантово-механические расчеты показывают, что каждому атому или молекуле должна быть сопоставлена некоторая совокупность осцилляторов, заменяющая один единственный осциллятор классической теории ([5], стр. 95—96). Каждому осциллятору в процессах поглощения энергии теперь соответствуют частоты колебания ν_{nm} или $\rho_{nm} = 2\pi\nu_{nm}$, которые определяются квантовыми уровнями m, n , причем процессы возбуждения характеризуются переходами $m \rightarrow n$. Для процессов же излучения, сопровождаемых переходами $n \rightarrow m$, соответствующие частоты оказываются равными* ν_{mn} или $\omega_{mn} = 2\pi\nu_{mn}$. Для резонансной люминесценции, очевидно, $\nu_{mn} = \nu_{nm}$.

Концентрации молекул, находящихся на указанных энергетических уровнях, m, n обозначаются, соответственно, через ρ_m и ρ_n . Также вместо величины γ в формулы (15), (16), (17) вводится величина γ_{nm} , так как теперь оказывается, что полуширина линии зависит от переходов $m \rightleftharpoons n$. Наконец, в формулах (15), (16) и (17) перед величинами e^2/m ставится множитель f_{nm} , называемый «силой поглощающего осциллятора». Таким образом, формула (15) приобретает вид:

$$k_\nu = \frac{4\pi e^2 n_m f_{nm}}{mc} \frac{\gamma_{nm} \omega^2}{(\omega_{nm}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{nm}^2 \omega^2}. \quad (18)$$

Тогда мощность поглощаемой энергии, соответствующая энергетическим переходам $m \rightarrow n$, оказывается равной

$$W_{nm} = c \int k_\nu u_\nu d\nu = \frac{\pi e^2 n_m f_{nm}}{m} u_\nu. \quad (19)$$

* Ранее [1] мы обозначали квантовые уровни молекул, в порядке возрастания их энергии, индексами a, \dots, i, \dots, l . Здесь, для общности, два любых из этих уравнений мы обозначаем индексами m, n , причем, как сказано, индекс m относится к низшему, а n — к высшему уровню.

С другой стороны, эта мощность может быть представлена как произведение скорости поглощения $B_{nm}u_{\nu}n_m$ на энергию поглощаемых квантов $h\nu_{nm}$ ([5], стр. 189—190)

$$W_{nm} = h\nu_{nm} B_{nm} u_{\nu} n_m,$$

где коэффициент поглощения

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} |r_{nm}|^2,$$

причем $|r_{nm}|$ — «матричный элемент», определяющий вероятность перехода $m \rightarrow n$. Сопоставление (19), (20) и (21) дает

$$f_{nm} = \frac{h\nu_{nm} m}{\pi e^2} B_{nm} = \frac{8\pi^2 m \nu_{nm}}{h} |r_{nm}|^2.$$

Обратим теперь внимание на следующее. Сравнение приведенных формул (17) и (19) показывает, что мощность, поглощаемая в единице объема квантовыми осцилляторами, находящимися в состоянии простого статистического смещения, может быть представлена выражением

$$W_{nm} = \frac{\pi e^2}{m_{nm}} u_{\nu} n_m,$$

где через m_{nm} мы обозначаем эффективную массу электрона, отвечающую процессам возбуждения $m \rightarrow n$. При этом, приняв во внимание (22) имеем

$$m_{nm} = \frac{m}{f_{nm}} = \frac{h}{8\pi^2 \nu_{nm}} \frac{1}{|r_{nm}|^2}.$$

Согласно же формуле (12) всякой инертной колеблющейся массе может быть сопоставлена индуктивность L . Поэтому, используя модель молекулярного колебательного контура как эквивалентную схему квантового осциллятора, мы можем эффективной массе m_{nm} , определяемой формулой (24), сопоставить эффективную индуктивность молекулярного контура, которая, согласно формулам (12) и (24), будет равна

$$L_{nm} = \frac{l^2}{e^2} \frac{m}{f_{nm}} = \frac{l^2}{e^2} \frac{h}{8\pi^2 \nu_{nm}} \frac{1}{|r_{nm}|^2}.$$

Выражая заряд электрона в единицах CGSE, мы получим и индуктивность, выраженную в тех же единицах. Эту индуктивность, выраженную в единицах CGSE, будем обозначать через $L_{nm}^{(e)}$. Очевидно, из (25) получим

$$L_{nm}^{(e)} = 3,9 \cdot 10^{-9} \frac{l^2}{f_{nm}}.$$

С учетом формулы (25) формулу (23) можно представить в таком виде:

$$W_{nm} = \frac{\pi l^2}{L_{nm}} u_{\nu} n_m.$$

Как видно, выражения (24), (25) показывают, что чем больше сила осциллятора f_{nm} , тем меньше эффективная масса и индуктивность молекулярного контура, т. е. тем менее инертна поглощающая квантовая система. Выражения же (23) и (27) показывают, что чем менее инертна квантовая система, т. е. чем меньше величины m_{nm} или L_{nm} , тем большую мощность энергии эта система способна отнять от внешнего электромагнитного поля.

Нетрудно найти и другие величины, характеризующие молекулярный колебательный контур. Для этого заменим в (3) ω_0 на ω_{nm} , L на L_{nm} , C на C_{nm} ; также в (4) заменим γ на γ_{nm} , L на L_{nm} , R — на R_{nm} , получим

$$C_{nm} = \frac{1}{\omega_{nm}^2 L_{nm}}; R_{nm} = \gamma_{nm} L_{nm}.$$

здесь C_{nm} — емкость, R_{nm} — сопротивление, L_{nm} — индуктивность, γ_{nm} — коэффициент затухания молекулярного контура, эквивалентного квантовому осциллятору, характеризуемому частотой ω_{nm} .

На основании формул (25) и (28) емкость молекулярного колебательного контура может быть представлена также в таком виде:

$$C_{nm} = \frac{1}{\omega_{nm}^2} \frac{e^2}{f^2} \frac{f_{nm}}{m} = \frac{e^2}{f^2} \frac{2|r_{nm}|^2}{\hbar v_{nm}}. \quad (29)$$

Отсюда видно, что росту силы осциллятора f_{nm} или матричного элемента $|r_{nm}|$ отвечает рост емкости C_{nm} . Рассмотрение же равенств (1), (2), (3) показывает, что рост емкости эквивалентен уменьшению коэффициента k квазиупругой возвращающей силы. Таким образом формула (29) показывает, что с ростом силы осциллятора облегчается смещение электрона в молекуле, т. е. растет поляризуемость молекул.

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СХЕМА ЭЛЕМЕНТАРНОГО СТРУКТУРНОГО АНСАМБЛЯ

Условимся называть элементарным структурным ансамблем систему, которая может быть представлена следующей эквивалентной схемой. Представим себе макроскопический колебательный контур M , состоящий из соединенных последовательно емкости C_M , сопротивления R_M и индуктивности L_M . Пусть, кроме того, емкость C_M представлена плоским конденсатором, между обкладками которого находятся способные к возбуждению молекулы. Это будет означать, что емкость C_M шунтирована N_m молекулярными колебательными контурами, характеризующимися рассмотренными выше величинами L_{nm} , R_{nm} , C_{nm} . Схема такого элементарного структурного ансамбля изображена на рис. 2, причем для простоты изображения здесь условно принято $N_m = 2$.

Однако, прежде чем перейти к соответствующим численным, позволяющим найти мощность, поглощаемую молекулами, входящими в состав рассматриваемого структурного ансамбля, полезно несколько остановиться на рассмотрении того физического принципа, в силу которого молекулы, входящие в состав элементарного структурного ансамбля, при определенных условиях могут поглощать энергию электромагнитных волн более интенсивно по сравнению с такими же молекулами, находящимися в состоянии простого статистического смешения.

Как было показано выше, молекулы, находящиеся в состоянии простого статистического смешения, захватывают энергию электромагнитных волн при квантовых переходах $m \rightarrow n$ в силу реакции их электронов на переменное электромагнитное поле волн. При прохождении же электромагнитной волны через элементарный структурный ансамбль возникает явление циклизации свободной энергии [1], когда захват энергии волн ансамблем определяется инерцией магнитного потока, сцепленного с ансамблем как с макроскопическим колебательным контуром. В ряде случаев эта инерция может оказаться меньше по сравнению с инерцией молекулярных осцилляторов, шунтирующих конденсатор C_M рассматриваемого структурного ансамбля. Если при этом поле внешней волны колеблется с частотой, близкой к собственной частоте рассматриваемого резонансного контура, в последнем возникает «резонанс напряжения», при котором на обкладках конденсатора C_M создается перенапряжение, электрическое поле внутри этого конденсатора имеет напряженность, большую напряженности поля во внешней волне [16], стр. 47—49). Если,

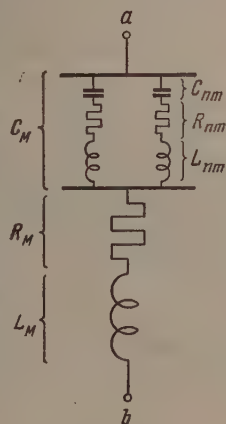


Рис. 2

кроме того, собственная частота молекулярных колебательных контуров, шунтирующих конденсатор C_M , оказывается близкой к собственной частоте структурного ансамбля, в состав которого они входят, такие молекулярные колебательные контуры оказываются под воздействием повышенного напряжения, а поэтому и должны легче возбуждаться.

Таким образом элементарный структурный ансамбль может рассматриваться как собирающая линза, концентрирующая свободную энергию

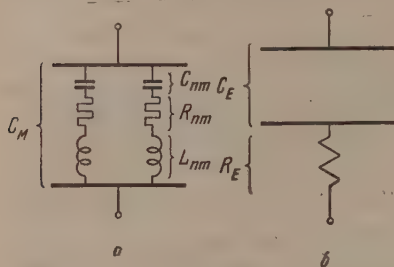


Рис. 3

электромагнитных волн и направляющая эту энергию на связанном с ансамблем молекулы. На это мы указывали и ранее [1].

Перейдем теперь к расчетам, которые позволяют конкретизировать приведенные общие соображения.

На рис. 3, а изображен отдельный конденсатор C_M , параллельно которому присоединены N_m молекулярных колебательных контуров. Так же, как и на рис. 2, здесь, для простоты изображения, принято $N_m = 2$.

На рис. 3, б изображена схема, эквивалентная схеме рис. 3, а, но здесь параллельное соединение емкости C_M и N_m колебательных контуров заменено «цепью E », состоящей из последовательно соединенных емкости C_E и сопротивления R_E .

Для того чтобы осуществить переход от схемы рис. 3, а к схеме рис. 3, б, будем рассуждать так. Обозначим через V_E значение напряжения, приложенного к конденсатору C_M рис. 3, а или к «цепи E » рис. 3, б, через Z_E — общее комплексное сопротивление «цепи E », через Z_{nm} — комплексное сопротивление каждого из N_m молекулярных контуров. Пусть далее, ω — круговая частота колебания фазы и i_E — сила тока, проходящего через конденсатор C_M , и шунтирующие его молекулярные контуры или идущего по «цепи E ». Оператор, выражающий смещение фазы, обозначим, как и прежде, через $j = \sqrt{-1}$. Заметим также, что ток, проходящий через конденсатор, опережает напряжение, приложенное к конденсатору, на $1/4$ периода. Тогда, ввиду эквивалентности схем рис. 3, а и 3, б можно написать

$$i_E = \frac{V_E}{Z_E} = \frac{V_E N_m}{Z_{nm}} + j C_M \omega V_E. \quad (30)$$

Комплексное сопротивление молекулярного колебательного контура может быть представлено в следующей форме:

$$Z_{nm} = R_{nm} - j \left(\frac{1}{C_{nm} \omega} - L_{nm} \omega \right). \quad (31)$$

Положим для краткости

$$\frac{R_{nm}}{N_m} = R_N; \quad \frac{L_{nm}}{N_m} = L_N; \quad C_{nm} N_m = C_N. \quad (32)$$

Тогда, подставляя (31) и (32) в (30) и выполняя необходимые преобразования, представим комплексное сопротивление «цепи E » в следующем виде:

$$Z_E = \frac{R_N - j \left\{ C_M \omega R_N^2 + \left[\frac{1}{C_N \omega} - L_N \omega \right] \left[1 + C_M \omega \left(\frac{1}{C_N \omega} - L_N \omega \right) \right] \right\}}{C_M^2 \omega^2 R_N^2 + \left[1 + C_M \omega \left(\frac{1}{C_N \omega} - L_N \omega \right) \right]^2}. \quad (33)$$

На основании (28) и (32) собственную круговую частоту молекулярного колебательного контура теперь представим в таком виде:

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\sqrt{L_{nm}C_{nm}}} = \frac{1}{\sqrt{L_N C_N}}. \quad (34)$$

Заметим также, что

$$\frac{1}{C_M \omega R_N} = \operatorname{tg} \Phi \quad (35)$$

значает тангенс угла потерь конденсатора C_M , шунтированного N_m колебательными контурами, т. е. сопротивлением R_N . Для случая, когда $\omega = \omega_{nm}$, этот тангенс угла будем обозначать через $\operatorname{tg} \Phi_{nm}$. Введем обозначения:

$$\alpha = \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \Phi_{nm}}; \quad \beta = \frac{C_M}{C_N}. \quad (36)$$

Подставляя величины α и β в (33), представим сопротивление Z_E в таком виде:

$$Z_E = R_E - jX_E, \quad (37)$$

где R_E — эквивалентное активное сопротивление «цепи E », равное

$$R_E = \frac{R_N}{\alpha(\omega^2/\omega_{nm}^2) + [1 + \beta(1 - \omega^2/\omega_{nm}^2)]^2}, \quad (38)$$

X_E — эквивалентное реактивное сопротивление «цепи E », равное

$$X_E = \frac{1}{C_E \omega} = \frac{1}{C_M \omega} \frac{\alpha(\omega^2/\omega_{nm}^2) + \beta(1 - (\omega^2/\omega_{nm}^2)) [1 + \beta(1 - \omega^2/\omega_{nm}^2)]}{\alpha(\omega^2/\omega_{nm}^2) + [1 + \beta(1 - \omega^2/\omega_{nm}^2)]^2} \quad (39)$$

Формулу (38) мы проанализируем подробнее ниже. Здесь же заметим, что из рассмотрения уравнения (39) следует, что при условии

$$\alpha \gg 1; \quad \beta \gg 1 \quad (40)$$

так для частот $\omega \ll \omega_{nm}$ и $\omega \approx \omega_{nm}$, так и для частот $\omega \gg \omega_{nm}$ будут иметь место соотношения:

$$X_E = \frac{1}{C_E \omega} \approx \frac{1}{C_M \omega}; \quad C_E \approx C_M = \text{const}, \quad (41)$$

т. е. условия (40) обеспечивают постоянство емкости C_E , приближенно равной емкости C_M .

Присоединив теперь к «цепи E » индуктивность L_M и активное сопротивление R_M , получим «последовательный» контур A , изображенный на рис. 4. Этот контур вполне эквивалентен контуру M , изображенному на рис. 2, но при помощи контура A проще выполнить расчеты, необходимые для определения величины мощности, отбираемой от внешнего электромагнитного поля молекулами, входящими в состав рассматриваемого элементарного структурного ансамбля.

Заметим прежде всего, что контур A характеризуется индуктивностью L_A , емкостью C_A и активным сопротивлением R_A , значения которых определяются следующими очевидными равенствами:

$$L_A = L_M; \quad C_A = C_E \approx C_M; \quad R_A = R_E + R_M. \quad (42)$$

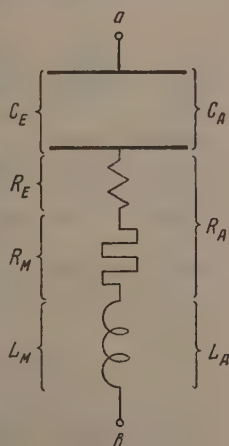


Рис. 4

При этом общее комплексное сопротивление контура A будет равно

$$Z_A = R_A - j \left(\frac{1}{C_A \omega} - L_A \omega \right). \quad (4)$$

Представим себе теперь, что к концам контура A приложено изв. электрическое напряжение V_A , создаваемое внешним электромагнитным полем, колеблющимся с частотой ω . Тогда, при достижении стационарного состояния, мгновенное значение электрического тока через контур будет равно

$$i_A = \frac{V_A}{Z_A} = \frac{V_A}{R_A - j \left(\frac{1}{C_A \omega} - L_A \omega \right)}. \quad (4)$$

Эффективное значение этого тока равно

$$i'_A = \frac{V'_A}{\sqrt{R_A^2 + \left(\frac{1}{C_A \omega} - L_A \omega \right)^2}}, \quad (4)$$

где V'_A — эффективное значение напряжения V_A .

Ваттная мощность, выделяемая на сопротивлении R_E , входящем в состав контура A , очевидно равна

$$i_A'^2 R_E = \frac{V_A'^2 R_E}{R_A^2 + \left(\frac{1}{C_A \omega} - L_A \omega \right)^2}. \quad (46)$$

Поглощающие эту энергию молекулярные колебательные контуры находятся между обкладками конденсатора $C_M = C_A$ контура A . Если Ω_A — объем полости между этими обкладками, в котором находятся поглощающие энергию молекулы, находящиеся на энергетическом уровне m и n_m — концентрация этих молекул в занятом объеме, — то число молекулярных колебательных контуров, присоединенных параллельно конденсатору C_A , может быть представлено равенством

$$N_m = \Omega_A n_m. \quad (47)$$

Теперь ясно, что, поделив величину $i_A'^2 R_E$ на занятый молекулами объем Ω_A , мы получим представление о мощности, поглощаемой в единице объема молекулами, входящими в состав рассматриваемого структурного ансамбля, которые при этом переходят с уровня m на уровень n . Однако, рассуждая более строго, примем во внимание также следующие соображения.

Заметим, что частота колебания электрического тока, проходящего через контур A , лежит в некотором интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. Поэтому величину квадрата эффективного значения силы тока $i_A'^2$ следует заменить на выражение

$$i_A'^2 \rightarrow i_\nu'^2 d\nu, \quad (48)$$

где i_ν' будет эффективное значение «спектральной силы тока», проходящего через контур A .

Эта замена производится по аналогии с известным выражением, определяющим «спектральную плотность излучения» u_ν , связанную с общей плотностью излучения, и выражением

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \int_0^\infty \frac{\bar{E}_\nu^2}{4\pi} d\nu, \quad (49)$$

где \bar{E}_ν — среднее по времени значение «спектральной» напряженности электрического поля излучения в вакууме ([7], стр. 147), которое приближенно может быть приравнено эффективному значению этой величины E'_ν .

Если действующее на ансамбль электрическое поле однородно и оляризовано, квадрат напряжения, приложенного к контуру A , может ыть представлен выражением

$$V_A'^2 \rightarrow E_v'^2 l_A'^2 \cos^2 \psi d\nu \approx \bar{E}_v'^2 l_A'^2 \cos^2 \psi d\nu = 2u_v l_A'^2 \cos^2 \psi d\omega, \quad (50)$$

де l_A — расстояние между двумя точками контура a, b , к которым при- ожено напряжение V_A' ; ψ — угол, образуемый прямой, проведенной между этими точками и направлением силовых линий электрического оля, действующего на ансамбль. Этот угол можно назвать «углом ориентации» ансамбля относительно поля.

Подставляя (48) и (50) в (46), получим

$$R_E i_v'^2 d\nu = \frac{2u_v l_A'^2 \cos^2 \varphi R_E d\omega}{R_A^2 + \left(\frac{1}{C_A \omega} - L_A \omega\right)^2}. \quad (51)$$

оделив это выражение на объем и проинтегрировав по всей области частот, получим окончательно значение мощности, поглощаемой в едини- це объема молекулами, входящими в состав структурного ансамбля.

Обозначим эту мощность через W_{nm}^*

$$W_{mn}^* = \int_0^\infty \frac{i_v'^2 R_E d\nu}{\Omega_A} = \frac{2l_A'^2 n_m \cos^2 \psi}{N_m} \int_0^\infty \frac{u_v R_E d\omega}{R_A^2 + \left(\frac{1}{C_A \omega} - L_A \omega\right)^2}. \quad (52)$$

еперь заметим, что каждой изолированной молекуле мы сопоставляли индуктивность L_{nm} . Простое параллельное соединение N_m молекул уменьшает их общую индуктивность до значения L_N , так что, согласо- ю (32), $L_N N_m = L_{nm}$. Но в структурном ансамбле A общая индуктив- ность, приходящаяся на те же N_m молекул, оказывается уже L_A . Тогда, очевидно, что, помножив L_A на N_m , мы получим значение индуктивно- сти, которую можно определить как «индуктивность структурного ансам- бля, отнесенную к каждой возбуждаемой молекуле, находящейся на энергетическом уровне m ». Эту величину мы будем обозначать через*

$$L_m^* = L_A N_m. \quad (53)$$

Допустим теперь, что собственная частота контура A , которую мы обозначим через ω_A , близка к собственной частоте входящих в состав этого контура молекулярных колебательных контуров ω_{nm} , т. е. положим

$$\omega_A = \frac{1}{\sqrt{L_A C_A}} \sim \omega_{nm} = \frac{1}{\sqrt{L_{nm} C_{nm}}} = \frac{1}{\sqrt{L_N C_N}}. \quad (54)$$

Тогда при принятом условии (40), приняв во внимание (32), (36) и (42), найдем

$$L_A \ll L_N; L_m^* \ll L_{nm}. \quad (55)$$

Структурный ансамбль, для которого выполняется условие (54), мы будем называть «структурным ансамблем с согласованными частотами». Неравенство (55) показывает, что в таком ансамбле индуктивность, при- ходящаяся на каждую возбуждаемую молекулу L_m^* , будет значительно меньше индуктивности отдельной изолированной молекулы L_{nm} . Это

* Очевидно, что величина L_m^* не зависит от того, до какого уровня возбуждаются молекулы в рассматриваемом структурном ансамбле. Поэтому мы и отмечаем ее одним индексом m .

указывает, что следует ожидать повышенную скорость возбуждения молекул, входящих в состав структурных ансамблей с согласованными частотами. Для того чтобы получить окончательный результат, выполним еще следующие преобразования.

Обратимся к исследованию равенства (38). Положим в этом равенстве $\omega_{nm} \sim \omega_A$ и $\omega = \omega_A + \Delta\omega$, где ω_A — собственная круговая частота ансамбля, а $\Delta\omega$ — возможное отступление частоты ω от резонансной частоты ω_A . Заметим при этом, что для области оптических и ультрафиолетовых спектров полная полуширина полосы поглощения $2\Delta\omega_{1/2} \ll \omega_{nm}$. Так как интерес могут представить лишь величины $\Delta\omega$, лежащие в пределах полуширины полосы поглощения, т. е. величины $\Delta\omega \leq 2\Delta\omega_{1/2}$, то в формуле (38) надо считать $\Delta\omega \ll \omega_{nm}$. Тогда эта формула примет вид

$$R_E = \frac{R_N}{\alpha + \left[1 + 2\beta \left(\frac{\omega_{nm} - \omega_A}{\omega_{nm}} - \frac{\Delta\omega}{\omega_{nm}} \right) \right]^2}. \quad (56)$$

В ближайшей окрестности максимума полосы поглощения мы не сделаем большой ошибки, если будем считать величину R_E величиной постоянной и определяемой соотношением:

$$R_E \approx \frac{R_N}{\alpha + \left(1 + 2\beta \frac{\omega_{nm} - \omega_A}{\omega_{nm}} \right)^2}. \quad (57)$$

Величина R_M , согласно равенству (42), наряду с R_E входящая составной частью в полное сопротивление ансамбля R_A , будет определяться величиной «сопротивления излучения» ансамбля [8], стр. 234), а также утечкой энергии в силу каких-либо флуктуационных процессов в ансамбле. Эту величину в пределах полной полуширины спектральной полосы поглощения ансамбля также можно считать приближенно постоянной, так что величина R_A также может считаться приближенно постоянной. Обозначим, далее, через γ_A величину коэффициента затухания ансамбля, которая будет равна

$$\gamma_A = \frac{R_A}{L_A}. \quad (58)$$

Умножим, наконец, числитель и знаменатель дроби, стоящей под интегралом формулы (52), на ω^2 и заменим пределы интегрирования, так же как это было сделано при написании формулы (17). При этом, ввиду постоянства величин R_E и R_A , их отношение может быть вынесено за знак интеграла. Считая также u , постоянным, на основании (52), (53), (54), (58) получим

$$W_{nm}^* = \frac{2l_A^2 u_{nm}}{L_m^*} \frac{R_E}{R_A} \cos^2 \psi \int_{-\omega_A}^{\infty} \frac{\gamma_A \omega^2 d\omega}{(\omega_A^2 - \omega^2)^2 + \gamma_A^2 \omega^2}. \quad (59)$$

Так как входящая в это выражение величина γ_A , определяемая равенством (58), приближенно не зависит от ω , интеграл формулы (59) ничем не отличается от интеграла формулы (17), значение которого, как легко видеть, равно $\pi/2$. Таким образом равенство (59) приобретает вид:

$$W_{nm}^* = \frac{\pi l_A^2}{L_m^*} \frac{R_E}{R_A} u_{nm} \cos^2 \psi. \quad (60)$$

Обозначим через L_{nm}^* величину

$$L_{nm}^* = L_m^* \frac{l^2}{l_A^2} \frac{R_A}{R_E} \frac{1}{\cos^2 \psi}. \quad (61)$$

назовем эту величину «эффективной индуктивностью возбуждаемых молекул в структурном ансамбле».

В отличие от L_m^* , индуктивность L_{nm}^* уже зависит от природы переходов $m \rightarrow n$, так как в нее входит отношение $\frac{R_A}{R_N} = \frac{R_E + R_N}{R_E}$, в котором R_E определяется природой указанных переходов, величина же R_M от природы этих же переходов не зависит.

Из (59) и (60) получим

$$W_{nm}^* = \frac{\pi l^2}{L_{nm}^*} u_n n_m. \quad (62)$$

Поставляя (27), (32), (53) и (62), найдем, что поглощение энергии молекулами, испытывающими квантовые переходы $m \rightarrow n$, в структурном ансамбле возрастает по сравнению с теми же молекулами, находящимися в состоянии простого статистического смещения, в число раз, равное

$$\sigma_{nm} = \frac{W_{nm}^*}{W_{nm}} = \frac{L_{nm}}{L_{nm}^*} = \frac{L_N}{L_A} \frac{l_A^2}{l^2} \frac{R_F}{R_A} \cos^2 \psi. \quad (63)$$

Величину σ_{nm} будем называть коэффициентом структурного усиления процессов возбуждения молекул в структурном ансамбле*.

Рассматривая выражение (63), мы приходим к следующим выводам.

Величина L_N , согласно (32), означает индуктивность, которой обладают N_m молекул, находящихся в поле электромагнитных волн в состоянии простого статистического смещения. Величина L_A означает индуктивность структурного ансамбля, в состав которого включаются эти же молекулы. Поэтому, отношение L_N/L_A показывает, во сколько раз увеличивается скорость возбуждения молекул в силу того, что инерция магнитного потока в структурном ансамбле оказывается меньше инерции электронов, испытывающих в N_m возбуждаемых молекулах квантовые переходы $m \rightarrow n$.

Величина l означает среднюю длину отдельной молекулы, ориентированной относительно возбуждающего молекулу электрического поля. Величина l_A означает расстояние между двумя точками в структурном ансамбле, на которое действует то же поле в том случае, если направление прямой, соединяющей эти точки, совпадает с направлением силовых линий электрического поля. Если ансамбль имеет антенну, отношение l_A/l будет велико, и в этом случае скорость возбуждения молекул, входящих в состав данного ансамбля, будет сильно возрастать.

Угол ψ есть «угол ориентации» ансамбля относительно возбуждающего поля. Как видно, коэффициент структурного усиления σ_{nm} зависит от величины $\cos^2 \psi$, так что, если $\psi = \pi/2$, коэффициент $\sigma_{nm} \rightarrow 0$, и в таком ансамбле молекулы возбуждаться не будут. Таким образом особенностью возбуждения молекул в структурных ансамблях является чувствительность скорости такого возбуждения к ориентировке ансамбля относительно поля.

Величина R_E означает активное сопротивление, соответствующее поглощению энергии в ансамбле возбуждаемыми молекулами, испытывающими квантовые переходы $m \rightarrow n$. Из формулы (57) видно, что величина R_E тем больше, чем более собственная частота элементарного структурного ансамбля ω_A «согласуется» с частотой ω_{nm} , соответствующей возбуждению тех же молекул в состоянии простого статистического смещения.

* Ранее [1] мы рассматривали структурное усиление при процессах возбуждения молекул с основного уровня a до уровня возбуждения i и обозначили соответствующий структурный коэффициент усиления через σ_{ia} . Очевидно, полагая $m = a$ и $n = i$, получим $\sigma_{nm} = \sigma_{ia}$.

ния. В состав же величины $R_A = R_E + R_M$ входит сопротивление R , отвечающее рассеянию энергии ансамблем. Если R_M становится больше R_E , то рассеяние энергии делается процессом, заметно конкурирующим с процессом возбуждения молекул и понижающим величину коэффициента структурного усиления σ_{nm} .

Наконец, сопоставляя равенства (62) и (63), получим

$$W_{nm}^* = \frac{\pi l^2}{L_{nm}} u_v^* n_{nm}^* \quad (6)$$

где положено

$$u_v^* = u_v \sigma_{nm}^* \quad (6)$$

Сравнение (64) и (27) показывает, что мощность, поглощаемая возбужденными молекулами в структурном ансамбле, отличается от мощности поглощаемой теми же молекулами, находящимися в состоянии простого статистического смешения, только тем, что спектральная плотность излучения в структурном ансамбле u_v^* , определяемая равенством (65) отлична от спектральной плотности вне структурного ансамбля u_v . Из того же положения мы исходили в общих рассуждениях, изложенных в прежней работе [11], формула (26). Таким образом формулы, выведенные в настоящей статье, полностью согласуются с этими рассуждениями.

ВЫВОДЫ

1. Электронный осциллятор, модель которого используется в классической теории дисперсии, может быть представлен эквивалентной схемой электромагнитного «молекулярного колебательного контура», имеющей собственную частоту, равную собственной частоте классического электронного осциллятора.

2. Схема молекулярного колебательного контура может быть обобщена на случай рассмотрения процессов возбуждения квантовых осцилляторов.

3. Возбуждение молекул, входящих в состав структурных ансамблей, может быть исследовано посредством эквивалентной схемы «элементарного структурного ансамбля с согласованными частотами». Мощности, отбираемая от внешнего электромагнитного поля молекулами в таком ансамбле, может быть больше мощности, поглощаемой теми же молекулами, находящимися в состоянии простого статистического смешения.

Технологический институт легкой
промышленности им. Л. М. Кагановича
Москва

Поступила
30.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 29, 2018, 1955.
2. Г. Ольсон, Динамические аналогии, ИИЛ, М., 1947.
3. Р. Беккер, Электронная теория, ОНТИ, Л.— М., 1936.
4. А. Унзольд, Физика звездных атмосфер, ИИЛ, М., 1949.
5. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, ГИТТЛ, М.— Л., 1951.
6. К. А. Круг, Основы электротехники, т. II, Госэнергоиздат, М.— Л., 1932.
7. Э. В. Шпольский, Атомная физика, т. II, ГИТТЛ, М.— Л., 1950.
8. Абрагам-Беккер, Теория электричества, ОНТИ, Л.— М., 1936.

КИСЛОРОД КАК АКТИВАТОР ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

А. А. Бундель

При прокаливании в тиглях неактивированного ZnS или ZnSAg с доступом воздуха, как в лабораторных, так и в производственных условиях, мы неоднократно наблюдали появление длительного желтого послесвечения даже у препаратов, заведомо, содержащих медь в количестве не более $1 \cdot 10^{-7} \text{ г/г ZnS}$. Почти всегда под верхней окисленной и несветящейся орочкой наблюдался очень тонкий слой вещества с ярким желто-зеленым свечением и длительным послесвечением.

Желто-зеленое свечение не возникало при прокаливании тех же препаратов в запаянных ампулах, в хорошо очищенном азоте или аргоне; это заставило нас предположить его связь с присутствием кислорода.

Безактиваторный люминофор, приготовленный прокаливанием с главным в обычных условиях, помещался в кварцевую пробирку и при $00-900^\circ$ над его поверхностью пропускался хорошо очищенный сухой воздух. При последующем возбуждении ультрафиолетом с $\lambda = 365 \text{ мμ}$ А. И. Русанова [1] наблюдала, что продукт состоит из трех слоев — верхнего, слабо люминесцирующего желто-зеленым светом и не имеющего послесвечения, и нижнего — с голубой люминесценцией исходного люминофора; поверхность раздела между ними была параллельна поверхности ветосостава в пробирке и по мере хода окисления перемещалась параллельно самой себе ко дну пробирки.

На границе между окисленным продуктом и неизменным люминофором наблюдался слой толщиной от 0,5 до 1 мм, обладавший яркой желто-зеленой люминесценцией и длительным послесвечением.

Анализ показал [1], что нижний слой с голубой люминесценцией по содержанию Zn и S в пределах точности анализа (0,1—0,2%) представляет истый сульфид цинка, верхний же — содержит переменное количество эры — от 6—7 до 18%. По люминесцентным свойствам и кристаллической форме при наблюдении через ультрафиолетовый микроскоп этот продукт вполне однороден, почему А. И. Русанова и приняла его за окисульфид цинка. Спектр свечения окисульфида имел вид широкой полосы плоским максимумом около 520 мμ.

Поскольку А. И. Русановой в принятой постановке опыта не удалось выделить вещество промежуточного слоя в чистом виде, то оно и не было исследовано ближе.

Проведенные нами опыты показали, что образование вещества с желтым свечением и длительным послесвечением происходит при действии кислорода очень легко и наблюдается почти всегда, если не принимаются меры к устранению доступа воздуха при прокаливании. Однако подобрать условия, в которых оно может быть получено в чистом виде и в достаточном количестве, довольно трудно. Кислород жадно поглощается сульфидом цинка, поэтому при работе со сколько-нибудь толстыми слоями препарат распадается на два слоя — корку окисульфида и неизменный люминофор (снизу).

Желаемый продукт в чистом виде получается при снижении парциального давления кислорода над сульфидом до нескольких сотых миллиметра. Он является главным продуктом реакции еще при давлении в 0,4—0,5 мм рт. ст.

Аналитических методов определения следов связанного кислорода, применимых к нашему случаю, не существует. Поэтому для определения состава нового люминофора нам пришлось производить точный учет количества кислорода, вводимого в соприкосновение с ZnS . Полученные таким способом результаты дают верхний возможный предел содержания кислорода в продукте.

Способ приготовления чистого препарата, позволяющий получать его в достаточном количестве и оценить его состав, состоит в следующем.

Исходным веществом служит неактивированный люминофор, полученный прокаливанием в N_2 при 950° с 5% NaCl *. Он наносится рыхлым слоем толщиной не более 1 мм на плоскую кварцевую кювету. Кювета с люминофором помещается в кварцевую пробирку со шлифом, через который последняя может быть соединена с вакуумной установкой, ампулой с химически чистым аргоном (0,003 % O_2) или газовой бюретки с воздухом. Пробирка эвакуируется до давления $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и дважды промывается аргоном с откачкой до того же давления. После этого на пробирку устанавливается печь, разогретая до 800 — 900° , и в систему медленно впускают воздух. На объеме пробирки около 50 мл и навеске люминофора около 1 г скорость подачи воздуха не должна превышать 0,25 мл (около $3 \cdot 10^{-4}$ г) $\text{O}_2/\text{мин.}$.

В контрольных опытах бюретка наполнялась химически чистым аргоном, и опыты проводились при впуске в пробирку аргона; в этом случае свечение люминофора после опыта не изменялось, что доказывает связь желто-зеленого свечения с внедрением кислорода.

Такое расположение опыта удобно для исследования влияния сравнительно больших количеств кислорода — от 2 — $3 \cdot 10^{-4}$ г $\text{O}_2/\text{г ZnS}$ и выше. При работе с меньшими количествами кислорода мы пользовались пробиркой большего размера (около 150 мл) и после промывки аргоном и эвакуации последнего до давления $1 \cdot 10^{-4}$ мм, как описано выше, вводили в нее воздух сразу до заданного давления. Измерения давления производились манометром Мак-Леода. Давление в 0,1 мм соответствовало присутствию в пробирке около $6,5 \cdot 10^{-6}$ г кислорода.

Для проверки полноты реакции кислорода с сульфидом в длинную кварцевую пробирку емкостью 152,5 мл ставились две кюветы с 0,5 г люминофора в каждой, после чего пробирка эвакуировалась и промывалась аргоном, как описано выше, и наполнялась воздухом под давлением от 0,05 до 0,3 мм в разных опытах. Пробирка помещалась в печь, нагретую до 900° , так, что одна кювета находилась в зоне нагрева, а вторая — вне печи. После прокаливания в течение 15 мин. пробирка продвигалась в печь дальше так, чтобы вторая кювета попала в зону нагрева, а первая вышла из печи. Вторая кювета прокаливалась также в течение 15 мин., после чего пробирка извлекалась из печи, и обе кюветы исследовались при возбуждении линией 365 мμ.

Люминофор из первой кюветы неизменно обнаруживал присутствие в спектре желтой полосы и длительное послесвечение, усиливавшееся при увеличении содержания кислорода в реакционном пространстве, в то время как люминофор из второй кюветы ничем не отличался от исходного продукта.

Эти опыты показывают, что появление желтой полосы не связано какими-либо загрязнениями, присутствовавшими в исходном люминофоре или проникшими во время опыта, что оно обусловлено внедрением кислорода в люминофор и что кислород практически полностью поглощается из газовой фазы сульфидом цинка.

Результаты спектрофотометрического исследования препаратов с различным содержанием кислорода показаны на рис. 1. Влияние кислорода обнаруживается уже в присутствии его в $5 \cdot 10^{-6}$ г/г ZnS появлением выгеса на длинноволновой ветви кривой. При больших количествах кислорода новая желтая полоса постепенно вытесняет полосу цинка, как это наблюдается в присутствии обычных активаторов.

Нам не удалось приготовить люминофоры $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ с одной полосой кислорода в спектре свечения, как это наблюдается, судя по цвету свечения сульфида на фронте окисления в опытах А. И. Русановой. При попытке ввести большее количество кислорода происходило образование окисульфида.

* Опыты по внедрению кислорода производились как после удаления плавы отмывкой, так и в присутствии плавы; в обоих случаях результат получается одинаковый.

Однако полосу кислорода можно выделить в чистом виде, изменяя условия наблюдения. На рис. 1 (кривые 5 и 6) приведены спектральные кривые для $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$, снятые при уменьшении интенсивности возбуждения линией 365 мμ в 2 и 10 раз (кривые нормированы по точке максимума). В последнем случае полоса кислорода выявляется почти в чистом

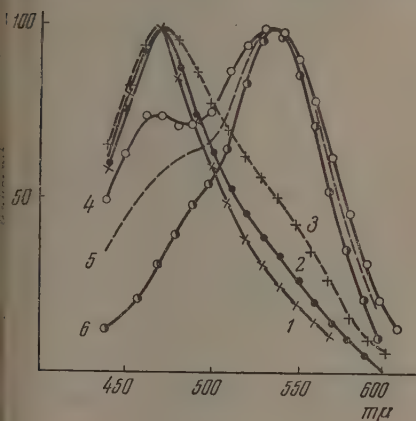


Рис. 1

ис. 1. Спектры люминесценции $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ при возбуждении линией 365 мμ. 1 — $\text{ZnS} \cdot \text{Zn}$, 2 — $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 5 \cdot 10^{-6}$, 3 — $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 2 \cdot 10^{-4}$, 4 — $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ спектры $\text{ZnS}' \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ при уменьшении интенсивности возбуждения, 5 — в 2 раза, 6 — в 10 раз. Кривые нормированы по максимуму

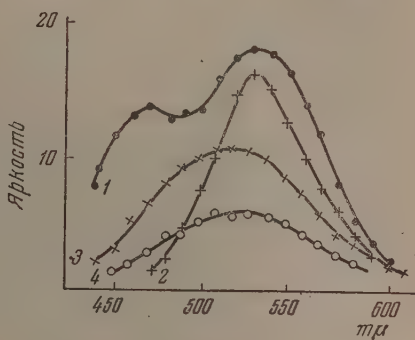


Рис. 2

ис. 2. Влияние температуры на люминесценцию $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ и $\text{Zn}(\text{S} \cdot \text{O})$. 1 — $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ 5°С; 2 — то же, 93°С; 3 — $\text{Zn}(\text{S} \cdot \text{O})$ 25°С; 4 — то же, 95°С; для $\text{Zn}(\text{S} \cdot \text{O})$ масштаб удвоен

иде — следы полосы цинка проявляются лишь в слабом изгибе на коротковолновой ветви.

При повышенной температуре полоса кислорода полностью отделяется от полосы цинка (рис. 2, кривая 2). Ее температурная устойчивость близка к таковой полосы меди, поэтому метод, предложенный С. А. Фридманом, А. А. Черепановым и Т. С. Добролюбой [2] для люминесцентного определения меди в сульфиде цинка, может быть с успехом применен и для определения кислорода.

Для сравнения на рис. 2 (кривые 3 и 4) приведено отношение к нагреванию полосы окисульфида. Большая ширина полосы может навести на мысль, что в действительности она представляет наложение двух полос — цинка и кислорода. Однако при нагревании форма не изменяется. Это указывает, что окисульфид представляет индивидуальный люминофор с особой, свойственной только ему полосой в спектре свечения.

На рис. 3 сопоставлены нормированные по максимуму спектральные кривые для $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ и $\text{ZnS} \cdot \text{Cu} \cdot 1 \cdot 10^{-4}$, облученных прокаливанием при 950° (кривая $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ снята при температуре 93°С). Полоса кислорода смещена в сторону коротких волн

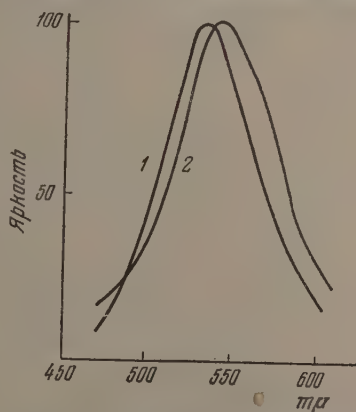


Рис. 3. Сравнение спектров $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ и $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$. 1 — $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ (измерено при 93°С); 2 — $\text{ZnS} \cdot \text{Cu} \cdot 1 \cdot 10^{-4}$. Нормировано по максимуму

по отношению к полосе меди на 80—100 Å; максимум ее лежит около 532 мμ. Свечение, вызываемое в сульфиде цинка кислородом и медью весьма близко не только по спектральному составу, но и по инерционным и температурным свойствам. Повидимому, это обстоятельство позволило ранее обнаружить активирующее действие кислорода.

Результаты рентгеноструктурного исследования неактивированного сульфида цинка, $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$, $\text{Zn}(\text{S}, \text{O})$ с содержанием 11,2 % серы ZnO , полученной из карбоната (все препараты прокаливались при 950°) показывают, что неактивированный сульфид имеет структуру сфалерита с очень небольшой примесью вюрцита; окись цинка имеет гексагональную структуру, $\text{ZnS} \cdot \text{O} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ — кубическую. В отличие от неактивированного препарата, здесь полностью отсутствуют линии вюрцита, вместо которых появляются новые слабые линии. Сравнение с рентгенограммой чистой ZnO показывает, что те же линии присутствуют и у последней. Тем не менее, $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ нельзя рассматривать как смесь ZnS и ZnO — в этом случае прежде всего выявились бы наиболее интенсивные линии окиси цинка, тогда как в действительности все новые линии являются наиболее слабыми на рентгенограмме ZnO .

Появление новых линий указывает, что при вхождении кислорода в ZnS его атомы располагаются не по законам случайности, а образуют кономерную суперструктуру.

Дебаграмма окисульфида цинка $\text{Zn}(\text{S}, \text{O})$ показывает принципиальную разницу между $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ и $\text{Zn}(\text{S}, \text{O})$: если первый представляет производное ZnS , то последний стоит в таком же отношении окиси цинка. Окисульфид имеет гексагональную решетку окиси цинка и отличается от нее отсутствием части линий. Это позволяет считать, что в данном случае атомы кислорода располагаются в решетке ZnO по законам случайности, и окисульфид представляет собой твердый раствор ZnS в ZnO , что согласуется и с его люминесцентными свойствами, весьма близкими к таковым окиси цинка.

Крöгер и Дикхоф [3], исследовавшие систему $\text{ZnS} - \text{ZnO}$ рентгенофизически и способом спектров рассеяния в оптической области, сообщают, что эти вещества образуют смешанные кристаллы с ограниченной растворимостью, причем ZnS растворяет до 1 мол. % ZnO , сам растворяется в ZnO до концентрации 0,3 мол. %. Они готовили свои препараты и прокаливанием смесей ZnS и ZnO при 1200° в атмосфере азота без применения плавней.

Хотя в опытах Крöгера и Дикхофа температура на 250° выше, чем в наших, тем не менее причина такого расхождения не может лежать в изменении растворимости с температурой. Вероятнее всего, что указанные исследователи [3] имели дело со смесями, не достигшими равновесия.

В наших опытах способ получения окисульфида в результате химической реакции при высокой температуре уже сам по себе обеспечивает более полное взаимодействие между компонентами, чем при нагревании смесей порошков приготовленных веществ. Следует отметить, что пределы взаимной растворимости ZnS и ZnO , определенные Крöгером и Дикхофом, противостоят не только нашим опытам, но и результатам других исследований. Известно [4] существование природного окисульфида — минерала фохита состава $4 \text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$. Вöлер, Мартин и Шмидт [5] наблюдали образование глубоко окисленного окисульфида при действии SO_2 на ZnS ; с приводят наблюдения Раммельберга и Брейтхаупта, довольно подробно описавших способ получения и свойства окисульфидов цинка.

Пользуясь описанной выше методикой, мы исследовали влияние введения кислорода в цинксульфидные люминофоры, содержащие другие преднамеренно внесенные активаторы. С люминофором $\text{ZnS} \cdot \text{Ag} \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ спектр которого состоит из одной полосы серебра, влияние кислорода является еще отчетливее, чем с неактивированным люминофором, вследствие большего расстояния между максимумами полос Ag и O (рис.

температура прокалики 950°). Полоса кислорода появляется на том же месте, что и в неактивированном ZnS , и достигает даже большей яркости. Между полосами серебра и кислорода наблюдаются те же явления конкуренции, что и между полосой серебра и меди в $\text{ZnS} \cdot \text{Ag} \cdot \text{Cu}$.

Особый интерес представляло выяснение влияния кислорода на люминофоры $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, поскольку неоднократно высказывалось предположе-

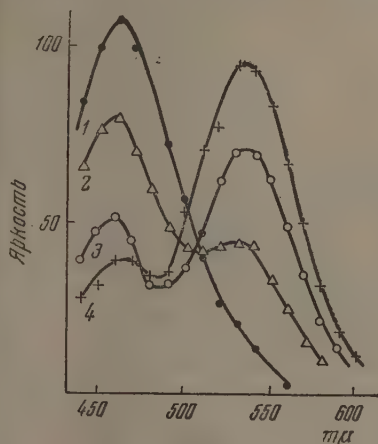


Рис. 5. Спектры люминесценции $\text{ZnS} \cdot \text{AgO}$ $1 \cdot 10^{-4}$. 1 — $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ $1 \cdot 10^{-4}$; 2 — $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ $1 \cdot 10^{-4}$ O $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ $1 \cdot 10^{-4}$ O $1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ $1 \cdot 10^{-4}$ O $3 \cdot 10^{-3}$.

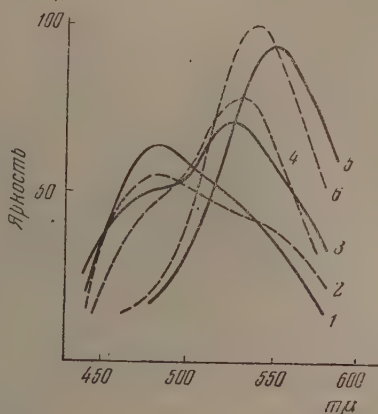


Рис. 6. Спектры люминесценции $\text{ZnS} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O}$. 1 — $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $5 \cdot 10^{-7}$; 2 — $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $5 \cdot 10^{-7}$ O $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ $3 \cdot 10^{-3}$; 4 — $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $5 \cdot 10^{-7}$ O $3 \cdot 10^{-3}$; 5 — $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $1 \cdot 10^{-4}$; 6 — $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $1 \cdot 10^{-4}$ O $3 \cdot 10^{-3}$.

ние о необходимости одновременного присутствия кислорода и меди для возникновения обычного желто-зеленого свечения меди.

Исходные люминофоры $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $5 \cdot 10^{-7}$ и $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $1 \cdot 10^{-4}$ с 5% NaCl приготавливались прокаливанием в вакууме после промывки пробирки аргоном, как описано выше. При сравнении спектров исходного $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $5 \cdot 10^{-7}$ (рис. 6, 2) и того же люминофора после введения $1 \cdot 10^{-4}$ O/ZnS существенных изменений не наблюдается; полоса цинка несколько ослабляется и соответственно этому возрастает выход в желто-зеленой полосе. Увеличение интенсивности желто-зеленой полосы не превосходит того, что можно было бы ожидать, исходя из яркости полосы кислорода в люминофоре $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ $2 \cdot 10^{-4}$ (рис. 1). При увеличении количества введенного кислорода до $3 \cdot 10^{-3}$ спектральная кривая (4) для $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $5 \cdot 10^{-7}$ O $3 \cdot 10^{-3}$ опять мало отличается от кривой $\text{ZnS} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ O (кривая 3).

В люминофоре $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ $1 \cdot 10^{-4}$ введение $3 \cdot 10^{-3}$ O/ZnS вызывает обычный эффект некоторого повышения яркости желто-зеленой полосы и перемещения ее максимума на 10—12 $\text{m}\mu$ в сторону коротких волн, как это подробно описано в [1].

Вследствие большой ширины полос и близости положения максимумов спектральное разделение полос Cu и O невозможно, и замещение полосы меди полосой кислорода проявляется в смещении максимума совершенно так же, как в хорошо известном случае замещения полосы цинка полосой серебра.

Попытки обнаружить полосу кислорода в люминофорах $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ $1 \cdot 10^{-2}$ не увенчались успехом. Введение кислорода в количестве до $1 — 3 \cdot 10^{-4}$ g/g ZnS приводит только к понижению яркости свечения без изменения спектрального состава. При введении кислорода в количестве порядка

$1-5 \cdot 10^{-3}$ г свечение в полосе марганца почти гасится, а препарат окрашивается в слабофиолетовый цвет, что указывает на окисление марганца до перманганата. При еще большем введении кислорода, приводящем уже к образованию окисульфида, цвет препарата переходит в светлорусый, свойственный четырехвалентному марганцу.

Поскольку введение кислорода в сульфид цинка описанным выше способом представляет довольно тонкую процедуру и в то же время дает лишь небольшой выход продукта из-за необходимости работать с тонкими слоями, а следовательно, с малыми навесками сульфида, мы попытались получить люминофоры $ZnS \cdot O$, применяя плавы, обладающие окислительными свойствами. В качестве таковых нами были выбраны хлорат калия и сульфат натрия, которые вводились в шихту вместе с обычным плавнем — $NaCl$. Однако, вследствие низкой температуры разложения хлората и сульфата, большая часть кислорода выделялась при температурах, когда сульфид был еще очень плохо кристаллизован и легко подвергался окислению. Поэтому конечный препарат содержал большое количество окисульфида и обнаруживал лишь слабое свечение в полосе кислорода.

В препаративном отношении может иметь, повидимому, большее значение введение кислорода путем прокаливании сульфида в SO_2 . В этом случае результаты менее зависят от давления, чем в случае кислорода. Соответствующие опыты производились как с сернистым газом, вводившимся в пробирку с люминофором извне, так и путем получения его непосредственно в пробирке путем сжигания в ней серы. Для этого в пробирку помещалась, кроме кюветы с люминофором, лодочка с многократно перекристаллизованной из хлороформа и перегнанной в вакууме серой, в пробирке создавалось желаемое давление воздуха; после введения в разогретую печь сера перегонялась через накалившую зону в холодный конец пробирки. По своим свойствам полученные таким образом люминофоры не отличались от полученных с кислородом, однако образования окисульфида не наблюдалось даже при давлениях SO_2 порядка 10 мм рт. ст. Установленная нами возможность активации сульфида цинка кислородом позволяет объяснить особенность люминофоров, получавшихся Кусталем взрывным методом [6].

Независимо от природы вводимого активатора, в спектре препаратов Кусталья присутствовала только желто-зеленая полоса, совпадающая с полосой меди у люминофоров, приготовленных обычным способом. Она наблюдалась с нормальной яркостью даже у препаратов, не содержавших меди (на что он обращал особое внимание). Источником кислорода служила, повидимому, применявшаяся для приготовления шихты цинковая пыль; кроме того, кислород мог получаться из газовой фазы даже при проведении синтеза в азоте и вакууме, так как Кусталь пользовался баллонным азотом без всякой очистки и работал с не очень высоким вакуумом.

М. А. Копстантинова-Шлезингер с соавторами [7], описывая желтое свечение цинксульфидного люминофора, полученного прокалкой ZnS с сульфатом натрия, объясняла появление желтого свечения образованием квазимолекулы с участием кислорода. Наши опыты показывают, что в действительности имеет место просто активация сульфида кислородом с образованием особых «кислородных» центров свечения, характеризующихся совершенно определенной спектральной полосой. Максимум ее не изменяет положения в зависимости от природы второго присутствующего активатора, — цинка или серебра, что доказывает ее самостоятельность и отсутствие взаимодействия между кислородом и активаторами (цинком, серебром или медью), кроме чисто энергетического, что наблюдается во всех остальных случаях и выражается в конкуренции их полос.

Обнаружение способности кислорода активировать сульфид цинка является довольно неожиданным. За последние годы было опубликовано несколько работ по влиянию кислорода на образование уровней прилипания в цинксульфидных люминофорах; внимание исследователей в них

направлялось на кривые термического высвечивания, вследствие чего активирующее действие кислорода осталось незамеченным. Объектом исследования в этих работах являлись главным образом люминофоры, активированные медью, что при близости полос меди и кислорода создавало крайне неблагоприятные условия для выявления активирующего действия последнего. Тем не менее в этих работах получены дополнительные данные, показывающие, что кислород действительно высвечивается люминофора. Н. В. Жукова [8] обнаружила, что максимум кривой термического высвечивания, лежащий при 50° , связан с присутствием кислорода в решетке люминофора и значительно усиливается при свободном доступе воздуха к нему во время прокалики.

Хюгенстраатен [9] приготавливал содержащие кислород люминофоры прокаливанием смесей сульфида и окиси цинка в присутствии плавня при 100° ; он полагал, что все максимумы на кривой высвечивания, за исключением наиболее низкотемпературного, лежащего при -80° , -90° связанным с «коактиватором»*, обусловлены только кислородом. Крöger и Дикхоф [10], описывая опыты с люминофорами, полученными из смесей ZnS и ZnO приписывают кислороду вспомогательную роль при облучении активаторов в качестве партнера при «компенсации объемов». Кроме того, эти авторы обнаружили в своих препаратах, активированных Zn^{2+} , Cu^+ , Au^+ и Zn^+ (обозначение Крögerа и Дикхофа), появление «новых» полос эмиссии (смещенных в сторону длинных волн по отношению к нормальному положению полос этих активаторов в отсутствие ZnO), которые они приписывают возмущенным уровням иона O^{2-} .

В данном случае речь может идти не о новых полосах, а только о смещении нормальных полос активаторов, как это убедительно показано А. И. Рунновой [1]. В самое последнее время Н. Риль и Г. Ортман [11, 12] выступили в печати с утверждением, что голубое свечение неактивированного ZnS вызывается кислородом, внедряющимся в претерпевший частичную десульфуризацию кристалл в количествах, соизмеримых с концентрациями обычных активаторов. Эти авторы недостаточно ясно описывают свои опыты, послужившие основой для такого вывода. Как можно судить из описания, вывод сделан на основании случайных наблюдений при неконтролируемых условиях опыта.

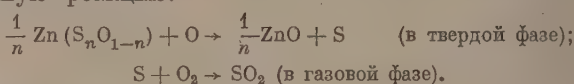
В предыдущей работе [13], где были приняты все меры для исключения возможности взаимодействия с кислородом, которые мы могли предусмотреть, нами было показано, что люминофоры с голубым свечением облучаются и в том случае, если количество O_2 , приходящего в соприкосновение с ZnS при прокаливании, не превосходит $2 \cdot 10^{-10}$ г/г ZnS.

Наиболее правильный взгляд на роль кислорода в сульфидных люминофорах, по нашему мнению, высказал Леверенц — один из первых наше время, обративший внимание на результаты введения следов окиси в сульфидные люминофоры [14]. Из анализа условий приготовления люминофоров он пришел к заключению об эквивалентности меди и кислорода в образовании уровней прилипания и возникновении люминесценции в желто-зеленой полосе и, основываясь на этом, первый высказал догадку о возможности активации цинка кислородом. Однако, не желая строить каких-либо гипотез о слишком мало еще изученной роли кислорода, он совершенно правильно считал, что для выяснения ее требуются «точная и тщательная химико-препаративная работа соединений с точными определениями состава, кристаллической структуры, спектров эмиссии, диа- и парамагнетизма и других физических свойств таких люминофоров» [15].

Примененный нами способ приготовления люминофоров $\text{Zn} \cdot \text{SO}$ устанавливает связь между механизмом образования люминофоров и обычными химическими реакциями.

* Ионем галогена или трехвалентным катионом в духе воззрений Крögerа.

Образование люминофора $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ представляет первую стадию окисления сульфида. Приведенные выше рентгенограммы показывают, что здесь мы имеем дело еще с сульфидом, содержащим кислород в виде второго раствора. Концентрация насыщения, найденная при синтезе люминофоров $\text{ZnS} \cdot \text{O}$, соответствует приблизительно $3 \cdot 10^{-3} \text{ g O/g ZnS}$, при повышении ее происходит распад твердого раствора с выделением новой фазы — гексагонального окисульфида с потерей части серы в виде SO_2 . Переход $\text{Zn}(\text{S}, \text{O})$ в ZnO осуществляется за счет диффузии кислорода в кристалл $\text{Zn}(\text{S}, \text{O})$, обмена зарядами между O и S^{--} , диффузии атомов в сторону концентрационного градиента — к поверхности кристалла и окисления серы на поверхности до SO_2 при реакции с кислородом газовой фазы. Таким образом окисление окисульфида цинка кислородом в существующем является реакцией замещения, образование же SO_2 представляет вторичную реакцию:



Аналогичные явления обнаружены, например, при образовании шпинели реакцией между окисью цинка и окисью железа*. В этом случае при температурах между 600 и 800° в решетке каждой окиси, благодаря диффузии в нее второго компонента, возникают структурные элементы новой фазы, еще не упорядоченные в индивидуальные кристаллы. Это сопровождается изменением ряда свойств — уменьшением плотности, возрастанием теплоты растворения, резким увеличением каталитической активности и несколько позже появлением на рентгенограммах слабые диффракционные линии шпинели [17, 18]. Первоначально появляются линии, не свойственные нормальной решетке шпинели, ослабляющиеся и погасающие по мере увеличения интенсивности линий последней. Это указывает на несовершенство возникающего образования и сильное нарушение решетки реагирующих веществ. Помимо рентгенограмм, оно проявляется в увеличении скорости диффузионных процессов и ускорении дальнейшего хода реакции. Описанные явления во всех отношениях подобны наблюдавшимся нами: внедрение кислорода деформирует решетку ZnS , что приводит к появлению на рентгенограммах новых диффракционных линий. Линии имеют явную связь с будущей решеткой окиси, что, однако, не указывает на образование индивидуальной фазы, поскольку отсутствуют наиболее интенсивные линии последней. Мы не измеряли величины тех свойств, которые исследованы для цинковожелезистой шпинели, однако подобно возрастанию ее каталитической активности на этой стадии процесса, в случае сульфида цинка наблюдается появление желто-зеленой люминесценции, указывающее на глубокое изменение вещества. Одновременно возрастает скорость окисления, проявляющаяся в трудности управления дальнейшим ходом процесса, не допуская образования новой фазы — окисульфида.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что кислород может функционировать в цинкосульфидных люминофорах как активатор, вызывая появление в спектре желтой полосы с максимумом около $530 \text{ m}\mu$.

2. Активация ZnS кислородом представляет начальную стадию окисления сульфида, еще сохраняющего при этом решетку сфалерита (950°). Второй стадией при увеличении содержания O_2 сверх $3 \cdot 10^{-3} \text{ g/g ZnS}$ является распад люминофора с образованием гексагонального окисульфида, представляющего твердый раствор ZnS в ZnO . При дальнейшем

* Сводку работ см. у Кона [16].

редении O_2 оксисульфид переходит в ZnO без возникновения новой твердой фазы.

3. Реакция между ZnS и кислородом до ZnO состоит из двух последовательно протекающих процессов. Первый идет в твердой фазе и представляет реакцию замещения $ZnS + O \rightarrow ZnO + S$; второй, происходящий в газовой фазе у поверхности кристалла, является собственно окислением: $S + O_2 \rightarrow SO_2$.

Институт рентгенологии и радиологии
им. В. М. Молотова
Москва

Поступила
14.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Русанова, Диссертация. Институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова, 1952.
2. С. А. Фридман, А. А. Черепнев, Т. С. Добролюбская, ДАН, 58, 1341, 1947.
3. F. A. Kröger, J. A. M. Dikhoff, Journ. Electrochem. Soc., 99, 144, 1952.
4. C. Doelter, H. Leitmeib, Handbuch der Mineralchemie, 4, 1, 205, 1926.
5. L. Wöhler, F. Martin, E. Schmidt, Zs. anorg. Chem., 127, 273, 1923.
6. R. Coustal, Journ. Chimie phys., 28, 277, 1931.
7. Н. А. Горбачёва, М. А. Константинова-Шлезингер, Е. Г. Теренецкая, З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физич., 15, 730, 1951.
8. Н. В. Жукова, Диссертация, МГУ, 1953.
9. W. Hoogenstraaten, Journ. Electrochem. Soc., 100, 356, 1953.
10. F. A. Kröger, J. Dikhoff, Physica 16, 297, 1950.
11. Н. Риль, Г. Ортман, Журн. общ. химии, 25, 1057, 1955.
12. Риль, Г. Ортман, Журн. общ. химии, 25, 1289, 1955.
13. А. А. Бундель, Журн. физ. химии, 30, 2260, 1956.
14. H. Leverenz, RCA Review, 7, 199, 1946.
15. H. Leverenz, Introduction to the Luminescence of Solids, N. Y., 1950, стр. 102.
16. G. Cohn, Chem. Rev., 42, 527, 1948.
17. W. Sander, H. Herman, Zs. anorg. Chem., 241, 225, 1939.
18. S. Fricke, W. Dürr, Zs. Electrochem., 45, 254, 1939.

ДЕГИДРАТАЦИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Т. В. Антипина и М. Д. Синицына

Целью настоящего исследования явилось изучение кинетики дегидратации этилового спирта как при повышенных давлениях одного из продуктов данной реакции — этилена, так и в атмосфере азота.

Принципиальная схема установки, на которой проводились опыты изображена на рис. 1. Все части установки были изготовлены из нержавеющей стали и соединялись между собой медными трубками. Давление измерялось с точностью $\pm 0,2$ атм, температура $\pm 2^\circ\text{C}$. Через нижний дроселирующий крап газ спускался в газометр, в результате чего поддерживалось постоянство давления. После установления заданных температур и давления при помощи специального устройства в капельнике достигалась необходимая скорость подачи спирта. Конденсат отбирался из сепараторов в мерные приемники после спуска всего давления, имеющегося в системе, и в нем определялось содержание спирта и эфира по методике описанной ранее [1].

Для изучения кинетики дегидратации этилового спирта при повышенных давлениях использовался 94% спирт, имевший следующие константы: d_4^{20} 0,8074; n_D^{20} 1,3640. Катализатором служила черенкована Al_2O_3 . Все опыты проводились при постоянной активности катализатора и температуре 400°C . Объемная скорость \bar{v}_0 выражалась в молях спирта, подающихся на 1 см³ катализатора в час. Степени превращения y для этилена и эфира в процентах находились из соотношений

$$y_{\text{эт}} = \frac{x}{m} 100,$$

где x количество спирта (в граммах), превращенного в этилен, m — количество спирта (в граммах), пропущенное за время опыта, а

$$y_{\text{эф}} = \frac{x_{\text{эф}}}{m_1} 100,$$

где $x_{\text{эф}}$ — количество спирта, превращенного в эфир.

Давление этилена при проведении дегидратации этанола изменялось от 7 до 25 атм. Результаты опытов представлены на рис. 2—5; на рис. 6 приводятся данные по кинетике дегидратации этилового спирта при температуре 400°C на том же образце Al_2O_3 , но при атмосферном давлении.

Кинетические кривые, изображенные на рис. 2—5, по внешнему виду сходны с кинетическими кривыми, представленными на рис. 6, а также с полученными для дегидратации этилового спирта на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах К. В. Толчевой и К. Юн-Пинном [2]. Как на тех, так и на других для кривой $y_{\text{эф}} - \frac{1}{v_0}$ наблюдается отчетливо выраженный максимум, сдвинутый к оси ординат. Однако при сравнении рис. 2—5 и 6 легко заметить, что присутствие продукта реакции — этилена — снижает степень превращения спирта в этилен, причем наибольшее снижение y этилена наблюдается при увеличении давления C_2H_4 до 7 атм. Если на окиси алюминия при атмосферном давлении в отсутствие этилена максимальный выход его достигает $\sim 83\%$, то при давлении этилена в 7 атм $y_{\text{эт}} \sim 62\%$. Повышение давления этилена вызыва-

дальнейшее, но менее резкое падение степени превращения спирта для давления этилена 25 атм $y_{э\pi}$ снижается до 40%.

Для того чтобы выяснить степень влияния этилена как продукта реакции, были проведены опыты по исследованию кинетики дегидрата-

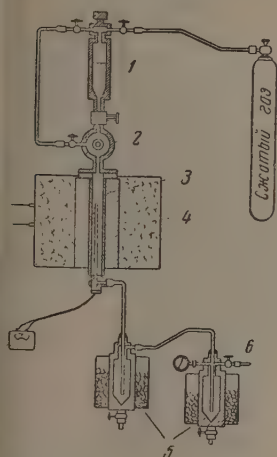


Рис. 1

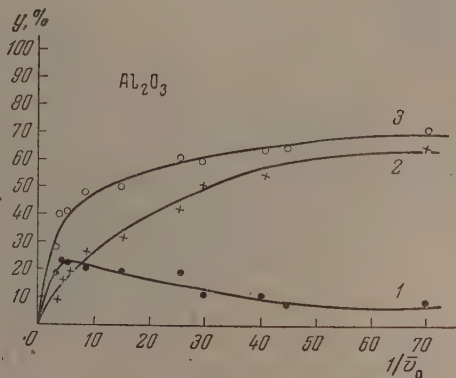


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки. 1 — капельница; 2 — смотровое окно для счета капель; 3 — реактор с карманом для термпары; 4 — блочная каталитическая печь; 5 — сепараторы для сбора конденсата; 6 — дросселирующий кран

Рис. 2. Изменение степени превращения спирта. 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общий степені разложения в зависимости от времени контакта $1/\bar{v}_0$ при температуре 400° С и давлении этилена 7 атм

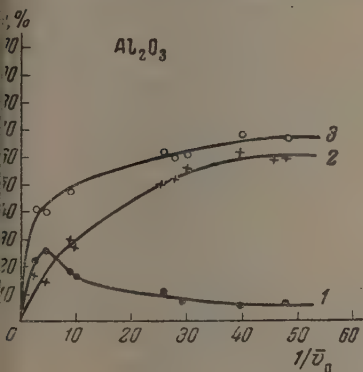


Рис. 3

Рис. 3. Изменение степени превращения спирта: 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общий степені превращения в зависимости от времени контакта $1/\bar{v}_0$ при температуре 400° С и давлении этилена 12 атм

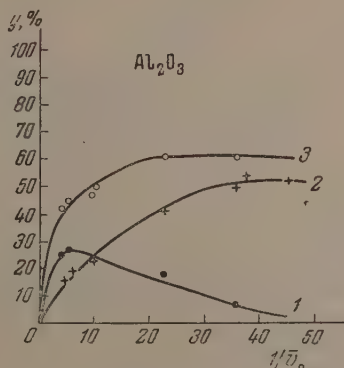


Рис. 4

Рис. 4. Изменение степени превращения спирта: 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общий степені разложения в зависимости от времени контакта $1/\bar{v}_0$ при температуре 400° С и давлении этилена 17 атм

и этилового спирта при повышенных давлениях азота. Давление изменялось от 5 до 25 атм, результаты опытов приводятся на рис. 7—10. Как видно из рисунков, характер кинетических кривых не изменился, однако

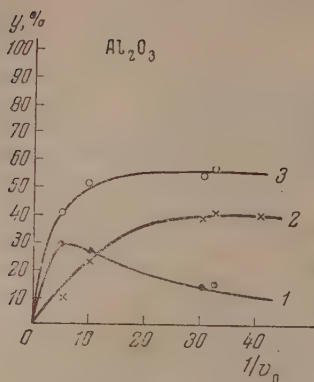


Рис. 5

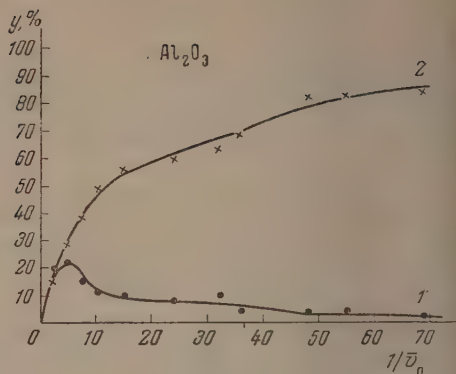


Рис. 6

Рис. 5. Изменение степени превращения спирта: 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общая степень разложения спирта в зависимости от времени контакта $1/v_0$ при температуре 400°C и давлении этилена 25 атм

Рис. 6. Кривые превращения спирта: 1 — в эфир и 2 — в этилен при атмосферном давлении и температуре 400°C

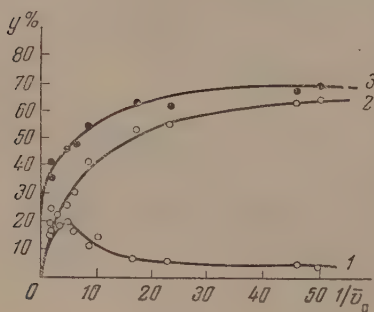


Рис. 7

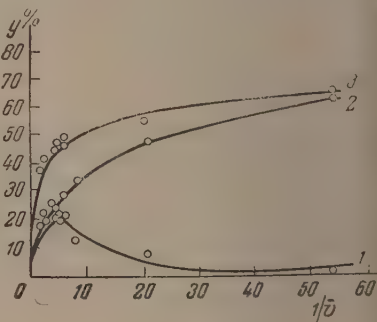


Рис. 8

Рис. 7. Кривые дегидратации спирта: 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общая степень разложения спирта при давлении азота 5 атм

Рис. 8. Кривые дегидратации спирта: 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общая степень дегидратации при давлении азота 10 атм

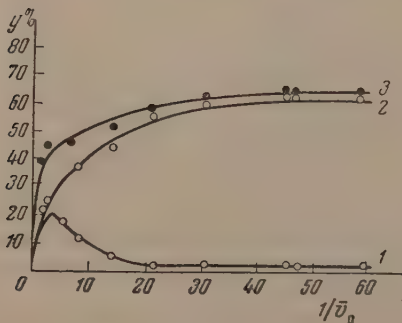


Рис. 9

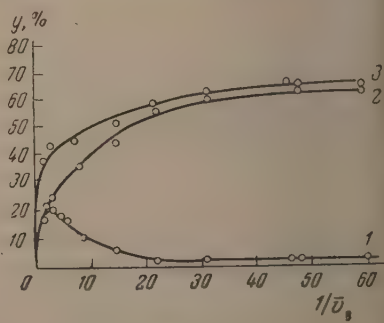


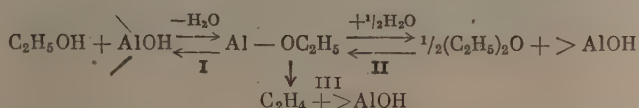
Рис. 10

Рис. 9. Кривые дегидратации спирта: 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общая степень дегидратации при давлении азота 17 атм

Рис. 10. Кривые дегидратации спирта: 1 — в эфир; 2 — в этилен и 3 — общая степень дегидратации при давлении азота 25 атм

Изменение давления азота не приводит к изменению в значениях максимальных степеней превращения спирта в этилен. (Наблюдаемые незначительные отклонения для максимальных $y_{эт}$ находятся в пределах ошибки опыта.) Следовательно, сравнивая эти данные с результатами опытов по дегидратации этилового спирта в атмосфере этилена, можно предположить, что снижение $y_{эт}$ в последних опытах связано с адсорбцией этилена как продукта реакции.

При сравнении данных (рис. 2—10) легко заметить, что максимальные значения для степени превращения спирта в эфир для всех случаев имеют близкие значения ($\sim 20\%$), и величины максимумов выхода эфира соответствуют одинаковым значениям $1/\bar{v}_0$ (~ 5), т. е. мало зависят от величин создаваемых давлений этилена и азота. Полученные результаты вполне согласуются со схемой, предложенной К. В. Топчиевой и Ю. Юн-Пином [3], по которой разложение этилового спирта на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах протекает по следующему механизму:



Согласно данной схеме, восходящая ветвь кривой образования эфира характеризует процесс достижения равновесия между стадиями I и II. Следовательно, в рассматриваемых опытах равновесие наступает при одинаковых временах контакта и не зависит от величин создаваемых давлений C_2H_4 и N_2 . Как видно из приводимых рисунков, после достижения максимального значения для $y_{эф}$ наступает резкий спад, что связано с разложением поверхностного соединения. Повышение давления этилена, как видно из рис. 2—5, тормозит разложение поверхностного соединения до этилена, уменьшая тем самым степень превращения спирта в этилен и незначительно увеличивая выход эфира.

При проведении дегидратации этилового спирта в атмосфере азота присутствие последнего не оказывает подобного влияния на процесс разложения поверхностного соединения, и в этих случаях характер спада остается одинаковым при изменении давления азота от 5 до 25 атм.

Необходимо также отметить, что скорость дегидратации этилового спирта при повышенных давлениях этилена и азота не сильно отличается от скорости протекания данной реакции при атмосферном давлении. Следовательно, кинетика рассматриваемого процесса может при определенных условиях быть описана уравнениями для мономолекулярной гетерогенно-каталитической реакции, протекающей в проточной системе.

В работе К. В. Топчиевой и К. Юн-Пина [4] при изучении кинетики дегидратации этилового спирта в широком интервале объемных скоростей и температур было показано, что при температурах 400°C и выше для описания кинетики можно использовать уравнения мономолекулярной гетерогенно-каталитической реакции, когда степень превращения спирта в эфир не выше 3—5% [5—7].

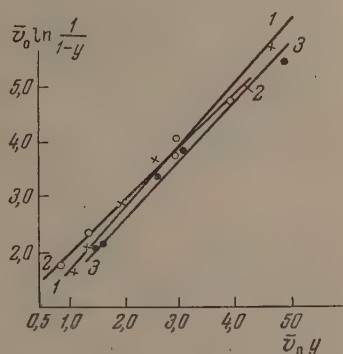


Рис. 11. Дегидратация этилового спирта при давлении азота: 1 — в 17 атм; 2 — в 25 атм и 3 — в 5 атм при малых значениях величины $1/\bar{v}_0$

В данной работе для обработки экспериментальных данных было использовано уравнение А. В. Фроста [5], имеющее следующий вид:

$$\bar{v}_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta \bar{v}_0 y, \quad (1)$$

где α и β — постоянные, не зависящие от степени превращения и об- емной скорости подачи исходного спирта. Использовались данные, для которых процент превращения в эфир был около 5—6. Результаты приводятся на рис. 11. Как видно из рисунка, экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (1), причем величина α , пропорциональна константе скорости, сохраняет в пределах ошибок опыта одинаково значение, а величина $\beta \approx 1$. Это лишний раз подтверждает, что механизм дегидратации этилового спирта при атмосферном и повышенном давлении одинаков для изученного интервала скоростей, так как ранее в работах [5, 6] было показано, что для реакции дегидратации этилового спирта при атмосферном давлении величина $\beta = 1$.

Авторы статьи выражают благодарность К. В. Топчиевой за ценные указания и интерес, проявленный к данной работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика дегидратации этилового спирта при повышенных давлениях азота и этилена при температуре 400°C. Установлено, что кинетические кривые имеют тот же характер, что и при проведении данной реакции в атмосферных условиях.

2. Показано, что полученные результаты по дегидратации этилового спирта в атмосфере азота и этилена объясняются схемой, предложенной К. В. Топчиевой и К. Юн-Пингом.

3. Высказано предположение, что снижение степени превращения спирта в этилен связано с адсорбцией этилена как продукта реакции.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
22.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Вестн. МГУ, № 12, 39, 1952.
2. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 1678, 1955.
3. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 2076, 1955.
4. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 1678, 1955.
5. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3—4, 111, 1946.
6. Т. В. Антипина, К. В. Фрост, Журн. физ. химии, 24, 860, 1950.
7. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.

МАГНЕТОХИМИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

III. МАГНИТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

И. В. Крылова и Н. И. Кобозев

Магнитный метод уже был использован в нашей лаборатории для установления структуры каталитически активных центров. Его применение основано на резком различии магнитных свойств ферро-, пара- и диамагнетиков в кристаллическом и атомном состоянии. В соответствии с представлениями теории ансамблей оказалось [1, 2], что такие металлы, как железо, серебро в разведенных адсорбционных слоях становятся типичными парамагнетиками, вследствие исчезновения кристаллической фазы и перехода в атомарное состояние.

В общем случае парамагнетизм связан с наличием неспаренных электронов. Например, кристаллы щелочно-галогенидных солей, у которых положительные и отрицательные ионы обладают замкнутыми электронными оболочками типа благородных газов, содержащими четное число электронов, — диамагнитны. При образовании в этих кристаллах центров окраски (F -центров), вызванных облучением и связанных с наличием избыточного металла, магнитная восприимчивость их должна переходить в парамагнитную область, так как каждый F -центр содержит по неспаренному электрону, находящемуся в S -состоянии. Измерения магнитной восприимчивости щелочно-галогенидных кристаллов, содержащих F -центры, произведенные Дженсеном [3], подтвердили парамагнетизм F -центров.

Изучение спектров поглощения показало, что серебро-галогенидные соли в фотохимическом отношении имеют большое сходство с щелочно-галогенидными [4, 5]; вместе с тем галогенидное серебро занимает особое место, являясь основой фотографического процесса. Это обстоятельство, а также обнаруженное ранее резкое отличие магнитных свойств кристаллического (диамагнитного) и адсорбированного серебра (сильно парамагнитного) побудило нас изучить магнитные свойства серебра на различных стадиях его выделения из галогенида при фотографическом процессе. В настоящей работе этот процесс изучен вплоть до видимого почернения, т. е. образования заметных количеств металлического серебра. Параллельно с магнитными измерениями определялись каталитические свойства фотолитического серебра. Эти данные уже приведены в предыдущей работе [6]. Оказалось, что серебро видимого почернения вплоть до значительных глубин фотолитиза остается каталитически неактивным (при распаде H_2O_2) и приобретает эту активность лишь при очень сильных воздействиях ультрафиолетом, достигающих до 3 час. облучения без фильтра. При этом между активностью адсорбированного серебра и его парамагнетизмом наблюдается прямая связь, что указывает на каталитическую активность атомарного серебра (атомных ансамблей).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовалась магнитная восприимчивость хлористого серебра, подвергнутого облучению ультрафиолетом в течение различного времени. Источником ультрафиолета служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2 с фильтром Вуда ($\lambda_{\text{макс}} = 360 \text{ м}\mu$).

Магнитная восприимчивость измерялась по методу Фарадея на вес И. Н. Озерецковского. Методика измерения описана в работе [1].

Результаты измерений приведены на рис. 1. Кривые 1 и 2 относятся к различным исходным образцам хлористого серебра. Кривая 1 получена при постепенном облучении хлорида, прогретого предварительно в вакууме в течение 2 час. при 200° ; кривая 2 относится к образцу, полученному обычным способом и высушенному на воздухе.

Из рисунка видно, что магнитная восприимчивость для этих двух образцов сильно отличается по абсолютным значениям, однако ход кривых повторяется. Как в первом, так и во втором случае темновое хлористое серебро диамагнитно ($\chi = -0,2 \cdot 10^{-6}$). По мере облучения ультрафиолетом магнитная восприимчивость растет, переходит в область парамагнетизма

достигает максимального значения ($\chi = +0,5 \cdot 10^{-6}$ для первого образца $\chi = +0,1 \cdot 10^{-6}$ для второго) и затем снова переходит в область диамагнетизма ($\chi = -0,15 \cdot 10^{-6}$).

Облучение ультрафиолетом приводит к изменению цвета хлорида серебра от светлого синевато-серого (при облучении в течение 1 мин.) до темного серо-фиолетового (15 мин.).

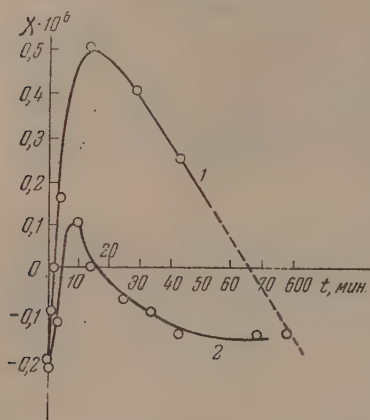


Рис. 1. Изменение магнитной восприимчивости хлористого серебра при облучении ультрафиолетом. Кривые 1 и 2 относятся к разным исходным образцам AgCl

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженный нами парамагнетизм фотолитического серебра, появляющийся на определенной стадии его выделения из хлорида, является новым фактом, существенным для теории образования фотографического изображения.

Все современные теории фотографического процесса считают, что видимое фотографическое изображение представляет собой металлическое кристаллическое серебро. Однако эти теории не дают ясного представления о механизме возникновения и роста ядра скрытого изображения. Так, Мот и Герни [7] исходят из уже существующих металлических зародышей, решая вопроса об их образовании. П. Д. Данков [8, 9] полагает, что разрядка четырех ионов серебра в AgBr даст почти достроенную элементарную грань решетки металлического серебра; это стоит значительно ближе к вопросу о возникновении ядра фотографического изображения, однако механизм дальнейшего роста зародышевого ядра в схеме П. Д. Данкова также не вполне ясен.

Иную схему предлагает В. С. Анастасевич и Я. И. Френкель [10], объясняя образование зародышевого ядра изображения «коагуляцией» F -центров, образовавшихся при захвате вакантными галоидными узлами электронов из зоны проводимости. Дж. Митчелл [11] также считает, что агрегация F -центров происходит путем медленной миграции через термическую диффузию электрона в соседний вакантный галоидный узел. Это ведет к образованию пар и полиагрегатов из F -центров, которые и являются ядром скрытого изображения.

Некоторые авторы (Е. А. Кириллов [12], К. В. Чибисов [13]) допускают возможность образования фотографического изображения через стадию атомарного серебра, возникающего при малых засветках. Данные Е. А. Кириллова с сотр. [12] по спектрам поглощения хлоридов в области малых засветок дают экспериментальный аргумент в пользу этой гипотезы.

Однако ни одна теория не дает ясного представления о механизме роста серебряного ядра. Остается непонятным, что же является причиной коагуляции F -центров по В. С. Анастасевичу и Я. И. Френкелю и что заставляет F -центры передвигаться к уже существующему зародышу галла. Теория Дж. Митчелла не объясняет, что является причиной объединения агрегатов из F -центров с вакантными галоидными узлами. Учитывая найденную нами парамагнитную стадию фотографического процесса и предполагая, что основную роль в этом процессе играют

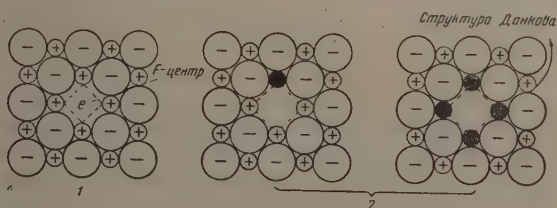


Рис. 2

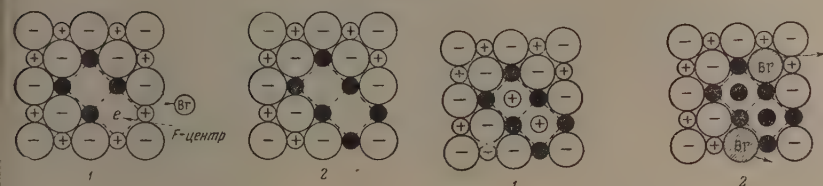


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 2. Схема образования фотографического изображения; парамагнитная стадия фотолиза: 1 — попадание электрона из зоны проводимости в дефект Шоттки — образование F -центра; 2 — последовательная нейтрализация электронами 1-4 ионов серебра вокруг F -центра с образованием структуры Данкова

Рис. 3. Схема образования фотографического изображения. Переход к диамагнитной стадии фотолиза: 1 — отрыв под действием света электрона от Br^- -иона, соседнего с Ag^+ , уход Br -атома и образование рядом второго F -центра; 2 — последовательная нейтрализация следующей пары Ag^+ -ионов во втором F -центре и разрастание плоской нестроеной решетки серебра

Рис. 4. Схема образования фотографического изображения. Диамагнитная стадия фотолиза: 1 — втягивание Ag^+ -ионов в анионную «дырку» из нижних слоев решетки; 2 — нейтрализация центрирующих Ag^+ -ионов и образование нормальной грани зародыша Ag -металла

фекты Шоттки, мы представляем образование скрытого изображения следующим образом.

Как и во всех предыдущих схемах, первичным актом является передаточный электрон под действием фотонов в зону проводимости. Из зоны проводимости электрон захватывается вакантным галоидным узлом решетки, образуя F -центр, в котором этот электрон рекомбинирует с одним из четырех окружающих его ионов Ag^+ . Освободившийся вакантный узел может быть снова занят электроном из зоны проводимости, который затем нейтрализует второй из соседних ионов Ag^+ и т. д.

Таким образом возникает четырехатомный элемент нестроеной структуры серебра по П. Д. Данкову (рис. 2—4).

Электрон, захваченный из зоны проводимости дефектом Шоттки (рис. 2, 1), образует структуру F -центра, которая уже содержит один непаренный электрон и, следовательно, должна обладать повышенным парамагнетизмом. Полное завершение рекомбинационного процесса с одним из Ag^+ -ионов: $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$, ведет к появлению атомарного серебра

и к возникновению еще большего атомного парамагнетизма за счет нечетности электронов у Ag (холостой электрон в 5-S-положении).

Оба указанных фактора, естественно, объясняют найденный на парамагнитный максимум у слабо засвеченного галогенида серебра, т. е. парамагнитную стадию фотоллиза. Образующаяся на более поздней стадии недостроенная плоская решетка металлического серебра, возможно, также способна вызвать появление парамагнетизма, вследствие отсутствия пятого центрирующего атома и неполной компенсации спина («парамагнитная дырка»).

Металлизация четверки Ag^+ -ионов вокруг F -центра является фактором, способным вызвать дальнейшее разрастание металлического зародыша.

Действительно, отрыв электрона от Br' -ионов, расположенных рядом с данковской четверкой Ag-атомов, должен требовать меньшей работы, чем тот же процесс в нормальной решетке, где ион Br' со всех сторон окружен положительными ионами серебра. Например, по Маделунгу [14] при присоединении иона к концу законченной ионной цепочки или к ионной плоскости (сбоку), т. е. когда присоединенный ион имеет партнера opposite знака только с одной стороны, выигрыш работы составляет от 0,69 до 0,41 от энергии разрыва нормальной ионной пары. Для ионов Br' , находящихся около металлической четверки серебра Ag_4 , создается примерно та же ситуация, так как они имеют своих положительных партнеров (ионы Ag^+) не с четырех сторон, как остальные Br' -ионы, а только с трех (рис. 2, 2) или с двух (рис. 3, 1). Связанное с этим ослабление электростатического поля должно уменьшать работу отрыва электрона от таких Br' -ионов. С другой стороны, функция (т. е. вероятность) возбуждения всегда проходит через максимум по энергии электрона или фотона, причем этот максимум обычно сдвинут, и иногда очень значительно, в коротковолновую область.

В связи с этим, например, вероятность ударной ионизации молекулы может быть выражена как функция превышения потенциала электронов (U) над потенциалом ионизации (U_i), в частности, в виде:

$$f_i = a(U - U_i)e^{-(U - U_i)/b}.$$

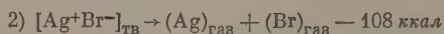
Величина f_i для многих газов очень быстро растет с $U - U_i$ и при U в 2—4 раза большем U_i , превышает вероятность ионизации вблизи U_i в десятикратки раз.

По аналогии можно считать, что вероятность вырывания электрона под действием света будет значительно больше у тех Br' -ионов, у ко-

* Ag-атом при этом остается в решетке AgBr (или AgCl) и энергетически, конечно, не эквивалентен свободному (газообразному) атому серебра. Поэтому энергетический эффект элементарного акта:



будет меньше затраты энергии при процессе:



на энергию E вырывания примесного Ag-атома из решетки AgBr. Тогда $q = 108 - E$ ккал, и E должна быть весьма значительна, вероятно, даже больше теплоты испарения серебра (60 ккал), представляя нечто среднее из энергии отрыва Ag-атома от решетки $[\text{Ag}]_{\text{крист}}$ и Ag^+ -иона от решетки $[\text{AgBr}]$ так, как атом в ионной решетке представляет некоторое гибридное образование (атом \rightleftharpoons ион).

Если эту последнюю величину условно принять равной половине энергии решетки, т. е. перехода $[\text{AgBr}]_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$, то она составит около 100 ккал. Тогда энергию отрыва Ag-атома от решетки $[\text{AgBr}]$ можно приблизительно положить равной около 80 ккал, и энергия элементарного фотохимического акта составит

$$q \approx -28 \text{ ккал}$$

что хорошо согласуется с красной границей чувствительности $[\text{AgBr}]$, простирающейся почти до 1000 мμ.

орых работа отрыва электрона понижена за счет соседства с нейтрализованной четверкой Ag_4 .

Это дает возможность понять механизм разрастания металлических зародышей вокруг F -центров (дефектов Шоттки): образование около F -центра сначала отдельных атомов Ag , а потом данковского квадруплета создает особенно благоприятные условия для возникновения рядом новых F -центров путем отрыва электрона от соседних Br' -ионов, испарения Br -атома и захвата электронов фотопроводимости образовавшейся анионной дыркой (рис. 2—4).

Возможно, что электрон, оторванный от таких Br' -ионов, захватывается сначала четверкой Ag_4 , а потом переходит в образующуюся рядом анионную дырку, создавая новый F -центр рядом с прежним. В этом новом F -центре повторяются те же процессы, что и в первом, в результате которых к первой четверке Ag -атомов пристраивается вторая, третья, и т. д. Таким образом разрастается нестроенная грань серебра без явного центрального атома. Этот атом может, естественно, взяться из нижнего слоя решетки, так как в центре Ag_4 возникает очень сильное электронное поле четырех Br' -ионов. Это поле вытягивает снизу Ag^+ -ионы, которые центрируют решетку, а потом, в результате фотоотрыва электронов от соседних Br' -ионов, переходят в атомы серебра.

В результате всех этих процессов, изображенных на рис. 2—4, около первоначального дефекта Шоттки образуется плоский зародыш металлического серебра с правильной кристаллической гранецентрированной решеткой. Это и является началом диамагнитной стадии фотолитиза.

Дальнейший рост зародыша может происходить по механизму Мотта—Герни путем захвата этим зародышем электронов из зоны проводимости и притяжения Ag^+ -ионов из междоузлий, но для такого захвата электрона достаточно двух-трех спаренных четверок серебра, т. е. 6—8 атомов. В литературе есть указания, что первоначальный зародыш имеет примерно такой размер [41]. Тогда самую достройку незаконченных граней также можно представить происходящей по механизму Мотта—Герни.

Изложенный здесь механизм образования фотографического изображения позволяет истолковать атомарную стадию этого процесса, вытекающую из спектральных данных Е. А. Кириллова с сотрудниками и из найденного нами парамагнитного максимума при слабых засветках; понять переход от парамагнитной стадии к диамагнитной и понять механизм образования первичных зародышей металлического серебра около дефектов Шоттки, присущих реальным кристаллам галогенидов серебра.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что при сравнительно слабых засветках хлористого серебра ультрафиолетом система сначала переходит из диамагнитной области, свойственной чистому AgCl , в парамагнитную, а при дальнейшем увеличении экспозиции снова в диамагнитную область, свойственную металлическому серебру. Таким образом в фотолитизе хлористого серебра имеются две резко различные стадии — парамагнитная и диамагнитная.

2. Высказано предположение, что парамагнитная стадия отвечает образованию атомарного серебра, диамагнитная — агрегации этой атомной фазы в микрокристаллы серебра.

3. Предложен механизм ранней стадии фотолитиза, заключающийся в образовании атомарного серебра вокруг дефектов Шоттки (F -центров) за счет последовательного захвата электронов фотопроводимости; этот процесс заканчивается образованием структуры Данкова из четырех Ag -атомов (парамагнитная стадия фотолитиза). Вследствие ослабления электронной связи в Br' -ионах рядом с четверкой атомов серебра повы-

шается вероятность фотоотрыва электронов с этих ионов и образования рядом новых F -центров, которые, в свою очередь, дают новые четверки Ag-атомов. Процесс заканчивается образованием микрозародыща металлического серебра с нормальной решеткой (диамагнитная стадия фотолиза).

Дальнейшее разрастание зерен идет по механизму Мотта — Герни.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
25. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **26**, 135, 1952.
2. Н. М. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии **26**, 1349, 1952.
3. P. Jensen, Ann. d. Phys., **34**, 161, 1939.
4. А. Топорец, ДАН, **4**, 25 1935.
5. Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физич. **12**, 533, 1948.
6. И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **30**, 9, 1956.
7. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ, М., 1950.
8. П. Д. Данков, ДАН, **24**, 773, 1939.
9. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, **23**, 1025, 1949.
10. В. С. Анастасевич, Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **11**, 127, 1941.
11. «Физические основы фотографической чувствительности». Сб. статей ИИЛ, М., 1953.
12. Е. А. Кириллов, Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галлоидного серебра, Изд-во АН СССР, М., 1954.
13. К. В. Чибисов, Усп. химии, **22**, 1226, 1953.
14. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. I, Томск, Изд-во «Красное знамя», 1937.

КИНЕТИКА ТЕМНОВОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ.

III. НОРМАЛЬНОЕ ГОРЕНИЕ ХЛОРОВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

А. И. Розловский

В предыдущих работах [1,2] были сформулированы основные кинетические закономерности термического (темнового) взаимодействия хлора с водородом при низких температурах. Проанализированные там же особенности механизма реакции и условий самовоспламенения хлороводородных смесей привели к необходимости изучения кинетики реакции в пламени. Оказались отправным пунктом такого исследования, интересного в нескольких отношениях.

С одной стороны, его сочетание с результатами изучения предпламенной реакции дает подробные сведения о кинетике этой важной реакции в широком интервале изменения температуры. С другой стороны, модельная реакция хлороводородной смеси, имеющая изученный (при низких температурах) механизм, является подходящим объектом для проверки закономерностей теории нормального горения, в особенности для определения абсолютных значений скорости реакции в пламени. Наконец, изучение горения смесей $H_2 + Cl_2$ должно способствовать определению неизвестного механизма гомогенного инициирования активных центров этой реакции, представляющего принципиальную важность для теории теплового взрыва.

Сравнительная простота и стабильность кинетики взаимодействия хлора с водородом делают настоящее исследование центральным в ряду работ автора [3—5], посвященных проверке и обоснованию теории нормального горения Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого.

МЕТОДИКА ОПЫТОВ

Термодинамические расчеты состояния продуктов сгорания

Измерение скоростей пламени в хлороводородных смесях производилось при начальных давлениях от 35 до 260 мм рт. ст. в сферической стеклянной колбе диаметром 100 мм при центральном зажигании. Пламя фотографировалось на вращающуюся пленку по обычной методике; фотографирование проводилось без щели [6]. Зажигание смеси было синхронизировано с закрыванием объектива фоторегистра для отсеивания свечения продуктов реакции.

Исследуемые смеси составлялись и хранились в смесителях. Дозировка компонентов производилась по их парциальным давлениям с последующим анализом смеси на содержание хлора. Давление измерялось ртутным манометром; поверхность ртути была защищена от действия хлора слоем вазелинового масла.

Техника экспериментирования с хлороводородными смесями осложнена также действием хлора на смазку кранов и на соединительные резиновые трубки. Во избежание фотохимической реакции работа проводилась при красном свете. Смесители были заключены в светонепроницаемые оболочки, соединительные трубки покрыты черным лаком. Так же окрашивалась и наружная поверхность кранов установки, так как по указанию Морриса и Пиза [7] взаимодействие хлора с вакуумной смазкой является фотохимическим.

Водород (электролитический) брался из технического баллона и осушался путем вымораживания водяного пара (из газметра) жидким воздухом. Хлор получался действием соляной кислоты на $KMnO_4$ с последующей очисткой путем промывания водой (освобождение от хлористого водорода), замораживания жидким воздухом и фракционирования. Хлористый водород получался путем приливания по каплям концентрированной соляной кислоты к концентрированной серной; его очистка производилась путем вымораживания жидким воздухом и фракционирования.

Для определения содержания хлора проба газа отбиралась в сухую эвакуированную газовую пипетку объемом около 150 см³. После отбора пробы в пипетку засывалось 20—30 см³ 10%-ного раствора иодистого калия; выделившийся иод оттитровывался гипосульфитом.

Опыты показали, что свечение пламени интенсивно (в видимой области) только у богатых хлором смесей. Свечение смесей, беднее стехиометрических, быстро ослабевает с уменьшением концентрации хлора. Пламя смесей, содержащих менее 30% хлора, уже не удается фотографировать на наиболее чувствительную из применявшихся нами пленок (250 единиц ГОСТ), несмотря на светосильную оптику (объектив «Юпитер», $D = 1 : 1,5$) и фотографирование без щели, дающее максимальную засветку негатива.

Как известно, при сферическом распространении пламени непосредственное измерение дает только величину u_b — скорости пламени по отношению к неподвижным продуктам сгорания. Для пересчета u_b к u_n — нормальной скорости пламени — необходимо определить отношение плотностей газовой смеси до (ρ_0) и после (ρ_b) сгорания: $\mu = \rho_0/\rho_b$, так как из условия сохранения вещества следует

$$u_n \rho_0 = u_b \rho_b.$$

Необходимо, далее, найти температуру горения T_b , являющуюся основной характеристикой реакции в пламени. Величины T_b и μ определялись путем термодинамического расчета, который выполнялся по несколько измененному автором методу Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного [8].

Обозначим через p общее давление смеси, а парциальные давления компонентов — их химическими символами. Для выбранных нами уравнений равновесия:

$$\text{H} / \sqrt{\text{H}_2} = K_{12},$$

$$\text{Cl} / \sqrt{\text{Cl}_2} = K_{15},$$

$$\sqrt{\text{H}_2 \cdot \text{Cl}_2} / \text{HCl} = K_{14},$$

значения констант равновесия приведены в таблицах [8].

Уравнения материального баланса в связи с простотой системы $\text{H}-\text{Cl}$ удобнее приводить к форме, предложенной А. П. Ваничевым [9]. Обозначим через γ общую долю хлора в смеси (свободного и связанного), Cl_2^0 , H_2^0 и HCl^0 — парциальные давления компонентов исходной смеси, при этом

$$\gamma = \frac{\text{Cl}_2^0 + 0,5 \text{HCl}^0}{p}.$$

Обозначая число граммов атомов H и Cl в смеси через $[\text{H}]_0$ и $[\text{Cl}]_0$; запишем

$$\frac{[\text{Cl}]_0}{[\text{H}]_0} = \frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{2\text{Cl}_2 + \text{Cl} + \text{HCl}}{2\text{H}_2 + \text{H} + \text{HCl}}.$$

Из условия горения при постоянном давлении следует

$$\text{Cl}_2 + \text{Cl} + \text{H}_2 + \text{H} + \text{HCl} = p.$$

При этой форме записи уравнений материального баланса не возникает необходимости в интерполяции величины энтальпии смеси продуктов сгорания по давлению, которой приходится пользоваться в методе Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного.

Уравнение сохранения энергии имеет вид:

$$\sum p_j^0 H_j^{T_0} = \sum p_i^{T_b} H_i^{T_b},$$

где p_j^0 и p_i — парциальные давления исходных компонентов и продуктов сгорания при соответствующих температурах, $H_j^{T_0}$ и $H_i^{T_b}$ — соответствующие энтальпии, T_0 — температура исходной смеси.

При вычислениях мы пользовались системой отсчета энтальпий от основного нуля, аналогичной системе Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного; за нуль принималась энтальпия газообразного хлора при абсолютном нуле температуры. Значения энтальпий H и H_2 брались из таблиц [8], энтальпии Cl , Cl_2 и HCl были вычислены нами по простейшим термодинамическим формулам без учета аангармоничности колебаний атомов в молекулах. При этом принимались следующие основные частоты колебаний атомов в молекуле: для Cl_2 — 565 см^{-1} ; для HCl — 2989 см^{-1} [10]. Теплота диссоциации Cl_2 на атомы принята равной $\Delta H^{T=0} = 2 \times 28,45$

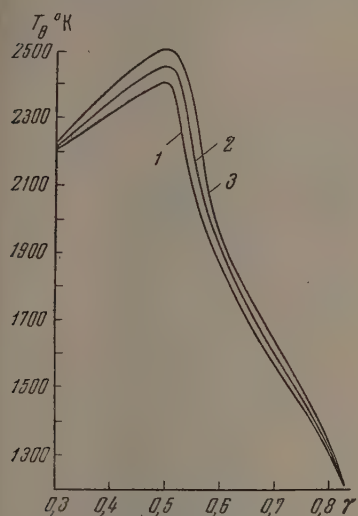


Рис. 1. Зависимость температуры горения смесей $H_2 + Cl_2$ от состава; 1 — $0,1\text{ атм}$; 2 — $0,2\text{ атм}$; 3 — $0,4\text{ атм}$

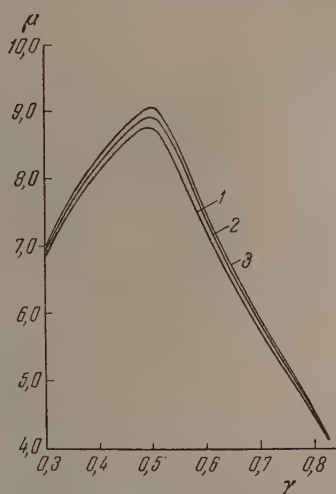


Рис. 2. Зависимость изменения плотности смесей $H_2 + Cl_2$ при сгорании от состава; 1 — $0,1\text{ атм}$; 2 — $0,2\text{ атм}$; 3 — $0,4\text{ атм}$

дл./моль [11], тепловой эффект образования хлористого водорода из элементов — $22,06\text{ ккал/моль}$ при 291° К [12].

Вычисления показывают, что температуры горения хлороводородных смесей сравнительно невысоки. В богатых хлором смесях уже для $\gamma = 0,6$ (в бинарных смесях $H_2 + Cl_2$) равновесные концентрации H_2 и настолько малы, что их суммарное теплосодержание не превосходит 1% энтальпии продуктов сгорания, при пренебрежении величинами H_2 техника вычислений упрощается.

Величина μ находится из соотношения:

$$\mu = \frac{T_b}{T_0} \eta(T_b),$$

где η — изменение числа молекул при реакции,

$$\eta = \frac{H + Cl}{2p} + 1,$$

а основании данных расчета равновесного состава строится график зависимости величины η от температуры, при помощи которого по известной величине T_b определяется $\eta(T_b)$. Некоторые результаты расчетов состояния продуктов сгорания смесей с $HCl^0 = 0$ приведены на рис. 1 и 2.

При исследовании кинетики реакции в пламени применялась методика взвешивания горючей смеси продуктами реакции и замены части избыточ-

ного компонента хлористым водородом. При этом изменяется лишь величина $\sum p_j^0 H_j^0$. На рис. 3 дана зависимость температуры горения от содержания добавки продуктов сгорания α (молярная доля) для смесей с $\gamma = 0,5; 0,6$ и $0,7$ при $p = 0,2 \text{ атм}$; на рис. 4 — аналогичные графики для величины μ . Для промежуточных значений γ величины поправок $T_b(\alpha)$ $\mu(\alpha)$ находились графической интерполяцией.

При изучении влияния содержания избыточного компонента на скорость пламени постоянство содержания недостающего компонента

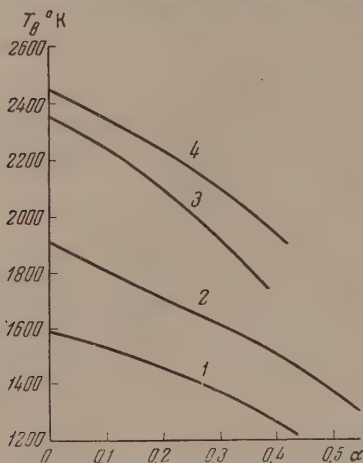


Рис. 3. Зависимость температуры горения от содержания добавки продуктов реакции ($p = 0,2 \text{ атм}$): 1 — $\gamma = 0,7$; 2 — $\gamma = 0,6$; 3 — $\gamma = 0,4$; 4 — $\gamma = 0,5$

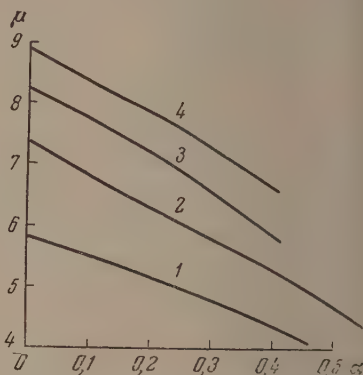


Рис. 4. Зависимость изменения плотности смеси при сгорании от содержания добавки продуктов реакции ($p = 0,2 \text{ атм}$): 1 — $\gamma = 0,7$; 2 — $\gamma = 0,6$; 3 — $\gamma = 0,4$; 4 — $\gamma = 0,5$

уже не обеспечивает постоянства температуры горения, так как компоненты таких смесей не эквивалентны в термодинамическом отношении. Замена одного из компонентов хлористым водородом изменяет не только величину $\sum p_j^0 H_j^0$, но и γ . Обозначая через a — молярную долю водорода в смеси, β — хлористого водорода, запишем

$$\gamma = 1 - a - \beta/2.$$

Температуры горения определяются для значений β , отвечающих таким γ для которых был выполнен расчет равновесного состава; T_b вычисляются обычным графическим методом. Значения T_b для заданных β находятся графической интерполяцией.

Горение бинарных смесей $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$

Зависимость скорости пламени от давления исследована для пяти бинарных смесей, содержащих 50,0; 72,0; 76,2; 79,7 и 82,3 % Cl_2 в интервале изменения давления от 36 до 260 мм рт. ст. Нормальные скорости пламени вычислялись при помощи данных термодинамических расчетов.

Результаты изучения зависимости нормальной скорости пламени от давления даны в логарифмических координатах на рис. 5. Несмотря на известный разброс точек, из графика очевидно, что для четырех подробн

исследованных смесей нормальную скорость пламени следует считать практически не зависящей от давления; лишь у наиболее богатой хлором смеси с $\gamma = 0,823$ намечается падение u_n с ростом давления.

Поскольку зависимость величины μ от давления выражена слабо, можно приближенно считать, что не только u_n , но и u_b от давления не зависят. Распространяя это свойство хлороводородных смесей на все изучавшиеся составы, мы принимаем в дальнейшем, что результаты всех опытов относятся к стандартному давлению 0,2 *ата*.

Для бинарных смесей была также изучена зависимость скорости пламени от состава. При этом исследуемые смеси составлялись в самом взрывном сосуда путем поочередного выпуска соответствующих порций двух

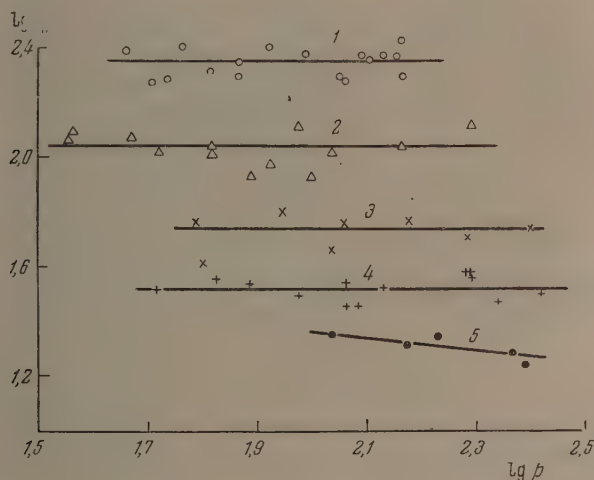


Рис. 5. Зависимость нормальной скорости пламени от давления: 1 — $\gamma = 0,500$; 2 — $\gamma = 0,720$; 3 — $\gamma = 0,762$; 4 — $\gamma = 0,797$; 5 — $\gamma = 0,823$

основных смесей, находящихся в смесителях. Результаты опытов представлены на рис. 6 в координатах $\lg u_n - \gamma$; на графике даны также усредненные значения u_n для серий опытов, описанных ранее, эти величины отмечены другими условными знаками. Из графика следует, что скорость пламени достигает максимума вблизи стехиометрического состава и несимметрична для избытков хлора и водорода.

В связи с последними результатами следует упомянуть о данных Бартоломе [13], измерившего несколько значений u_n для хлороводородных смесей в бунзеновском пламени при атмосферном давлении. В табл. 1 сопоставлены данные Бартоломе (u_B) и автора (u_P), сопоставление, естественно, справедливо, если $u_n = \text{const}$ вплоть до $p = 1$ *ата*.

Таблица 1

γ	u_B см/сек	u_P см/сек	u_B/u_P
0,500	350	224	1,56
0,405	405	221	1,83
0,355	360	208	1,73

Найденные Бартоломе значения u_n заметно превосходят наши и отвечают положению максимума скорости пламени при $\gamma < 0,5$. Объяснить это расхождение пока не представляется возможным. Отметим лишь, что при ошибочности измерений u_n в сферическом пламени можно ожидать ее завышения, а не наоборот, при любом искажении пламенной сферы.

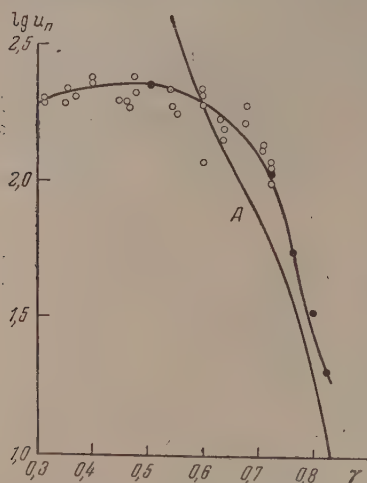


Рис. 6. Зависимость нормальной скорости пламени в бинарных смесях $H_2 + Cl_2$ от состава *

Влияние добавок продуктов реакции и содержания избыточного компонента на скорость пламени

Примененная нами методика разбавления исследуемой смеси ее же продуктами реакции с целью определения энергии активации реакции в пламени была предложена П. Я. Садовниковым и впервые использована Г. А. Барским и Я. Б. Зельдовичем [6] при изучении горения смесей окиси углерода.

В наших опытах исследуемые смеси составлялись в самом взрывном сосуде. Для этого при подготовке каждого нового опыта в реакторе оставалось определенное количество продуктов сгорания от предыдущего опыта. Предел увеличения концентрации добавок (от 32 до 50 %) кладет сильное снижение активности пламени либо прекращение горения. При этом исследованные интервалы изменения температур горения составляют от 376° у смеси с $\gamma = 0,720$ до 500° у смеси с $\gamma = 0,598$.

Автором изучены смеси с $\gamma = 0,396$; $0,500$; $0,596$ и $0,720$. Результаты опытов представлены в координатах $\lg u_n - 1/T_b$ на рис. 7, из которого следует, что для всех четырех смесей точки удовлетворительно укладываются на прямые во всем исследованном интервале изменения температуры горения. Из наклона этих прямых можно вычислить эффективные значения температурного коэффициента скорости пламени, а также кажущиеся значения энергии активации A' .

В первом приближении можно принять, что скорость реакции в пламени

$$\Phi \sim e^{-A'/RT_b},$$

где A' — кажущаяся энергия активации, тогда по [14]

$$u_n \sim e^{-A'/2RT_b}.$$

Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Таблица 2

γ	0,396	0,500	0,598	0,720
$-\frac{d \lg u_n}{d(10^3/T_b)}$	6,60	2,24	3,82	3,50
$A', \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	60,4	20,5	35,0	32,6

Как видно из табл. 2, температурные коэффициенты скорости пламени в обеих смесях с избытком хлора практически одинаковы и отвечают

* Кривая А будет описана в следующей работе.

нению A' , близкому к энергии активации предпламенной реакции, 35 ккал/моль. Значение A' для стехиометрической смеси значительно ниже этой величины. Надо полагать, что это отклонение связано

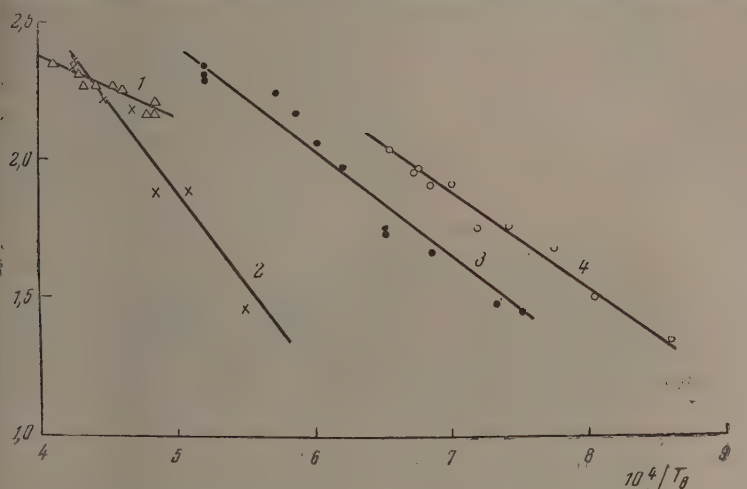


Рис. 7. Определение кажущегося температурного коэффициента скорости реакции в пламени: 1— $\gamma=0,500$; 2— $\gamma=0,396$; 3— $\gamma=0,598$; 4— $\gamma=0,720$

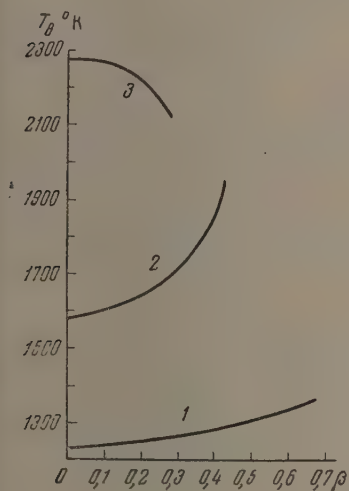


Рис. 8. Изменение температуры горения при частичной замене избыточного компонента хлористым водородом: 1— $a=0,177$; 2— $a=0,294$; 3— $b=0,369$

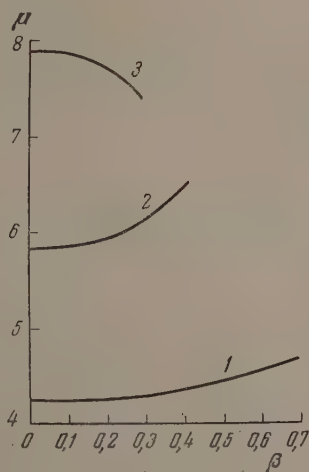


Рис. 9. Влияние частичной замены избыточного компонента хлористым водородом на изменение плотности смеси при сгорании: 1— $a=0,177$; 2— $a=0,294$; 3— $b=0,369$

влиянием сильной диссоциации продуктов реакции, аналогичным наблюдавшемуся при изучении горения смесей $\text{NO} + \text{H}_2$ [4,5]. Значительное растворение энергии активации для смеси с избытком водорода, повидимому, связано с существенным отличием механизма образования активных центров в этих смесях.

В работе [6] на примере сжигания смесей $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ описывается метод изучения кинетики реакции в пламени путем изменения концентрации избыточного компонента при постоянстве прочих параметров, в данном случае при частичной замене избыточного O_2 или соответственно инертным разбавителем — азотом. Автором была предпринята попытка аналогичного изучения влияния концентрации избыточного компонента для хлороводородных смесей. В качестве инертного разбавителя был избран хлористый водород.

Однако физическая картина горения хлороводородных смесей много сложнее, чем у смесей $\text{CO} + \text{O}_2$, и результаты опытов могут носить только качественный характер. При постоянном содержании недостающего компонента частичная замена избыточного компонента хлористым водородом изменяет и температуру горения, и коэффициент теплопроводности и диффузии, и сред-

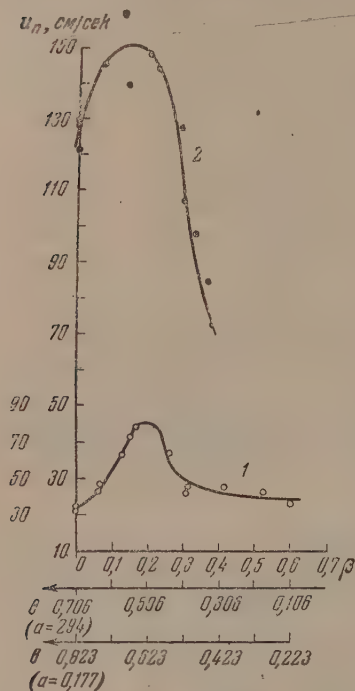


Рис. 10. Изменение нормальной скорости пламени при частичной замене избыточного хлора хлористым водородом: 1 — $a = 0,177$; 2 — $a = 0,294$

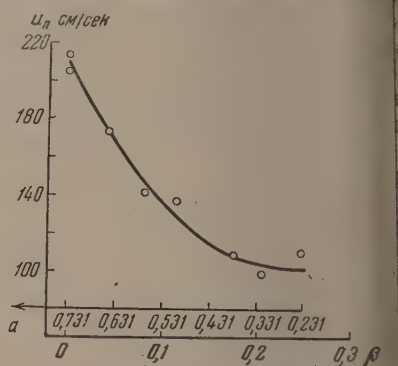


Рис. 11. Изменение нормальной скорости пламени при частичной замене избыточного водорода хлористым водородом; $b = 0,31$

ний молекулярный вес смеси. В связи с большим различием молекулярных весов компонентов горение хлороводородных смесей сопровождается нарушением подобия полей концентрации и температуры. Для простейшего случая теория позволяет дать приближенную оценку этого фактора [15]. Однако при заметной диссоциации продуктов сгорания уже нет уверенности в надежности такой поправки. Отсутствие достаточных сведений о величинах коэффициентов диффузии и теплопроводности и их зависимости от состава и температуры еще более затрудняют обработку полученных результатов.

Для проведения опытов в двух смесителях готовились смеси с равными содержаниями недостающего компонента. Вторым компонентом каждой смеси в одном смесителе был избыточный компонент сжигаемых смесей, в другом — хлористый водород. При смешении обеих смесей содержание недостающего компонента оставалось постоянным, а часть избыточного компонента заменялась хлористым водородом. Исследуемые смеси составлялись в самой взрывной колбе так же, как и в опытах с добавками продуктов сгорания.

Были исследованы смеси, содержащие 29,4 и 17,7 % недостающего водорода и 36,9 % недостающего хлора. На рис. 8 и 9 представлены зависи-

ти температуры горения и параметра μ от содержания хлористого водорода для указанных смесей. Изменения нормальной скорости пламени при замене части избыточного компонента хлористым водородом иллюстрируются рис. 10 и 11 (a — молярная доля водорода, b — хлора).

Следует отметить, что добавки кислорода слабо влияют на скорость горения хлороводородных смесей. Из серии опытов, в которых часть избыточного хлора заменялась кислородом, следует, что добавка 10 % кислорода снижает наблюдаемую скорость пламени u_b на 13 % (надо учесть, что при такой замене несколько возрастает T_b). Поэтому не приходится опасаться, что загрязнения исследуемых смесей могли сколько-нибудь значительно исказить результаты опытов.

Замечания об устойчивости нормального горения хлороводородных смесей

Автором было также проведено несколько опытов по сжиганию хлороводородных смесей в открытой с одного конца вертикальной трубе при атмосферном давлении. Как известно, при этом фронт пламени имеет приблизительно плоскую форму, совпадающую с поперечным сечением трубы, так как исключаются факторы, возмущающие плоское пламя. Этот метод применим для измерения u_n , не превосходящих 0,5 м/сек. При больших значениях u_n торможение истекающих из трубы продуктов сгорания трением о стенки приводит к неравномерному распределению скоростей газового потока по сечению трубы, вызывающему искривление фронта пламени и ускорение сгорания.

Опыты проводились в трубах диаметром 3,5 см и длиной 1,1 м. Труба закрывалась шлифованной головкой с краном, через который производилось эвакуирование и выпуск газов. Головка снималась непосредственно перед зажиганием.

Сжигание смесей с избытком хлора показывает, что для них скорости распространения пламени в трубах значительно превосходят найденные для нормальных скоростей. Так, сгорание смеси с $\gamma = 0,594$, судя по внешним признакам, носило характер детонации: при визуальном наблюдении оно казалось мгновенным, труба разбита взрывом, сопровождавшимся сильным хлопком. Между тем нормальная скорость сферического пламени этой смеси равна всего 1,7 м/сек (см. рис. 6). Сжигание смеси, содержащей 69,4 % Cl_2 с $u_n = 1,1$ м/сек (для сферического пламени), в аналогичной трубе протекает в течение времени порядка 0,1 сек.; следовательно, пламя распространяется со средней скоростью до 10 м/сек, а на конечном участке пути (после начального разгона) его скорость еще больше.

Такой аномальный характер горения можно объяснить спецификой свойств смесей с избытком хлора, у которых коэффициент диффузии значительно превосходит коэффициент температуропроводности, при этом существенно нарушено подобие полей концентрации и температуры. Как известно из работ Я. Б. Зельдовича и его сотрудников [14, 16, 17], в таких условиях плоское пламя может становиться неустойчивым и самопроизвольно распадаться на отдельные шарики и колпачки.

Можно предположить, что аналогичное явление имеет место и здесь. Из-за этого, поскольку нормальные скорости пламени хлороводородных смесей довольно значительны, самопроизвольное расщепление фронта вызывает его прогрессивное ускорение и турбулизацию горения, приводящее к возникновению детонации по обычному механизму. Такой механизм хемотурбулизации и гидродинамическая автотурбулизация нормального горения [18, 19] могут налагаться, усиливая друг друга.

Остается непонятным, почему такая неустойчивость наблюдается только при горении в трубах, но не для сферических пламен. Ответа на этот вопрос пока нет, и приходится лишь констатировать, что сферическое пламя легче стабилизируется, чем плоское, в случае внутренней неустой-

чивости механизма горения. Так, неустойчивость, связанная с нарушением подобия полей концентрации и температуры, наблюдалась лишь при горении в трубах, но не для сферических пламен. Далее, упомянутый эффект ячеистой структуры пламени при распространении медленных пламен в широких вертикальных трубах [20] для смесей с коэффициентами диффузии, как большими, так и меньшими температуропроводности. В этих опытах значения Re не превосходили нескольких сотен, сферическим пламенам в аналогичных условиях не обнаруживают никаких признаков неустойчивости. Было бы интересно подробно изучить структуру и механизм возникновения неустойчивости горения хлороводородных смесей путем фотографирования этих пламен в трубах, как прямого, так и в проходящем свете.

ВЫВОДЫ

1. Изучено распространение сферического пламени по хлороводородным смесям в стеклянной колбе при давлениях от 35 до 260 мм рт. ст.
2. Даны термодинамические расчеты температуры горения и изменения плотности при сгорании хлороводородных смесей в зависимости от соотношения содержаний хлора и водорода, давления, добавления продуктов сгорания и изменения содержания избыточного компонента смеси.
3. Нормальная скорость пламени хлороводородных смесей (кроме смеси с $\gamma = 0,823$) не зависит от давления. Максимальное значение $u_n = 2,0$ м/сек в бинарных смесях $H_2 + Cl_2$ достигается вблизи стехиометрического состава.
4. Кажущаяся энергия активации реакции в пламени, измеренная для четырех смесей, имеет постоянное значение около 34 ккал/моль в богатых хлором смесях, снижается до 20 ккал/моль для стехиометрической смеси и возрастает до 60 ккал/моль в смеси с 39,6% Cl_2 .
5. Изучена зависимость нормальной скорости пламени от содержания избыточного компонента при его частичной замене хлористым водородом для трех серий смесей.
6. Предварительные опыты по сжиганию хлороводородных смесей в трубах позволяют предположить, что плоское пламя в трубе при наличии внутренней неустойчивости нормального горения турбулизуется легче сферического пламени.

Академия наук Азербайджанской ССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
28.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, 28, 51, 1954.
2. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, 29, 3, 1955.
3. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, 30, 251, 1956.
4. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, 30, 912, 1956.
5. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, 30, 1444, 1956.
6. Г. А. Барский и Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 25, 523, 1951.
7. J. C. Morris and R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 391, 1939.
8. Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высоких температурах, Изд. Бюро новой техники, 1947.
9. А. П. Ваничев, Термодинамический расчет горения и истечения в области высоких температур, Изд. Бюро новой техники, 1947.
10. Д. Кэй и Г. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ГИИЛ, 1949.
11. Б. Льюис и Г. Элбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ГИИЛ, 1948.
12. Термические константы неорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949.
13. E. Bartholome, Zs. Elektr., 54, 169, 1950.
14. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд-во АН СССР, 1944.
15. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 22, 27, 1948.
16. Н. П. Дроздов и Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 17, 134, 1943.
17. В. И. Кокочавили, Журн. физ. химии, 25, 444, 1951.
18. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 14, 240, 1944.
19. Я. Б. Зельдович и А. И. Розловский, ДАН, 57, 365, 1947.
20. G. Markstein, Journ. Chem. Phys., 17, 423, 1949; Journ. Aeron. Sci., 118, 199, 1951.

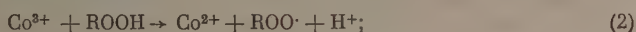
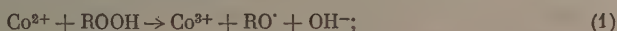
МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА СТЕАРАТОМ КОБАЛЬТА В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль

За последние несколько лет в литературе опубликован ряд работ [1—4], посвященных каталитическому окислению жидких углеводородов. В большинстве этих работ высказывалось мнение, что главной причиной катализа солями металлов переменной валентности при окислении углеводородов является их способность быстро разрушать гидроперекиси, образующиеся в результате окисления. Следующие факты как будто бы убедительно говорят в пользу такой точки зрения:

- 1) В катализированной реакции концентрация образующейся перекиси гораздо меньше, чем в некатализированной.
- 2) Катализатор во много раз ускоряет распад перекиси.
- 3) Распад гидроперекиси в присутствии катализатора идет с образованием свободных радикалов [5].

Однако результаты расчетов по принятой в литературе схеме окисления не согласуются с экспериментальными данными по каталитическому окислению углеводородов. Действительно, рассмотрим такую схему катализированного окисления углеводорода:



Из этой схемы для максимальной скорости поглощения кислорода может быть получено выражение:

$$\left(-\frac{d[\text{O}_2]}{dt}\right)_{\text{макс}} = \frac{k_4^2 [\text{RH}]^2}{k_5} \left[1 + \frac{k_1 [\text{Co}^{2+}]}{k_1 [\text{Co}^{2+}] + k_2 [\text{Co}^{3+}]}\right].$$

Прежде до момента достижения максимальной скорости окисления скорости реакций (1) и (2) должны сравняться. Поэтому

$$k_1 [\text{Co}^{2+}] = k_2 [\text{Co}^{3+}] \text{ и } \left(-\frac{d[\text{O}_2]}{dt}\right)_{\text{макс}} = \frac{3k_4^2 [\text{RH}]^2}{2k_5}.$$

Из этого выражения видно, что максимальная скорость поглощения кислорода не должна зависеть ни от концентрации катализатора, ни от его активности, что находится в противоречии с экспериментальными данными, опубликованными в печати. Противоречие между расчетом и опытом объясняется тем, что рассмотренная выше схема не учитывает ряда весьма существенных изменений, происходящих в реакции каталитического окисления. Она не учитывает, во-первых, выпадения катализатора в осадок еще до момента достижения максимальной скорости окисления; во-

вторых, участия в реакции таких продуктов окисления, как кетон и альдегиды; в-третьих, не учитывает, возможности окисления углеводорода, минуя стадию образования гидроперекиси. В катализированном окислении углеводорода, повидимому, значительную роль играют альдегиды и кетоны. Известно, например, что при окислении бензальдегида в присутствии соли кобальта [6] иницирование происходит по реакции



Возможно, что подобная реакция идет и в среде окисляющегося углеводорода в присутствии катализатора. Однако как реакция катализатора с гидроперекисью, так и реакция с альдегидом будут играть значительную роль в суммарном процессе окисления только в уже развившейся реакции, когда эти продукты накопились в концентрациях, достаточных для протекания с нужной скоростью соответствующих иницирующих элементарных реакций. Из ряда опубликованных работ и из нашей работы по окислению циклогексана [7] известно, что решающую роль катализатор играет именно в начальный период реакции. Поэтому изучение начального периода каталитического окисления представляет значительный интерес. В настоящей работе был исследован начальный период окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта.

МЕТОДИКА

Изучение начального периода окисления циклогексана, катализированного стеаратом кобальта, проводилось на автоклавной установке [8] при температурах 90—110°. При такой сравнительно низкой температуре реакция развивается медленно, что давало возможность подробно изучить кинетику накопления образующихся продуктов и валентные изменения катализатора в начальный период окисления. Концентрации продуктов, образующихся в этих условиях, малы — 10^{-4} — 10^{-2} ммоль/мл, что потребовало применения наиболее чувствительных методов анализа.

В реакции окисления катализатор переходит из двух- в трехвалентное состояние. Этот переход сопровождается изменением окраски раствора, что было использовано для анализа на трехвалентный кобальт. Спектральное изучение проб реагирующей смеси, содержащих смесь двух- и трехвалентного кобальта, показало, что последний сильнее поглощает в ультрафиолетовой области. Но так как области 220—350 мμ заметно поглощают продукты окисления, то концентрацию трехвалентного кобальта мы определяли колориметрически с синим светофильтром, максимум пропускания света которого лежал в области 400 мμ. Анализ на содержание продуктов реакции в пробах проводился после осаждения растворенного кобальта в виде ацетата.

Циклогексанон определялся на спектрофотометре по окраске его 2,4-динитрофенилгидразона в спиртно-щелочной среде [9]. Анализ проводился следующим образом. К навеске, содержащей 1 — $5 \cdot 10^{-4}$ ммоль кетона, в колбочку с притертой пробкой приливался 1 мл метилового спирта, совершенно не содержащего карбонильных соединений, 1 мл насыщенного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в метиловом спирте 1 капля 5 N HCl. Колбочка выдерживалась 30—40 мин. на водяной бане при температуре 50°, а после охлаждения в нее наливалось 5 мл 10%-ной спиртовой щелочи (KOH). Параллельно ставилась глухая проба. На спектрофотометре при 470 мμ измерялась разница в оптической плотности между анализируемой и контрольной пробой, и по градуировочной кривой определялось количество кетона. Чувствительность анализа составляла 10^{-5} ммоль/мл.

Для определения циклогексананола был применен алкилнитритный метод [10]. Анализ проводился по следующей методике. В делительную воронку наливался определенный объем анализируемой пробы, содержащий 2 — $8 \cdot 10^{-2}$ ммоль спирта, циклогексан от общего объема 12 мл, 2 мл 20% NaNO_2 , 5 мл воды и 1 мл 5 N HCl. Все это встряхивалось в течение 5 мин., водный слой сливался, циклогексан промывался окислов азота 10 мл 5% раствора NaHCO_3 . Капельки воды и пена, образующаяся из стеариновой кислоты, отделялись на центрифуге от циклогексанового слоя. Полученный прозрачный раствор алкилнитрита в циклогексане помещался в кювету толщиной 2 см, и при 345 мμ определялась его оптическая плотность. Чувствительность анализа 10^{-4} ммоль/мл. Перекиси определялись иодометрически. Чувствительность анализа $4 \cdot 10^{-5}$ ммоль/мл.

Для получения катализатора — стеарата кобальта — применялась очищенная перекристаллизацией из спирта стеариновая кислота. Осадок стеарата кобальта тщательно сушился в вакууме при $130-140^\circ$ в течение нескольких дней. Разные порции катализатора несколько отличались друг от друга по своей активности. Поэтому каждая серия опытов проводилась с катализатором из одной и той же порции.

Начальная затормаживающаяся стадия в каталитическом окислении циклогексана

Как известно, некаталитическое окисление углеводородов вообще циклогексана, в частности, [11] имеет автокаталитический характер. Начальная картина получается при каталитическом окислении, как это видно на рис. 1, где показаны кинетические кривые образования продуктов реакции и трехвалентного кобальта в опыте при температуре 110° . Обращает на себя внимание симбатность в начальном ходе кинетических кривых трехвалентного кобальта и циклогексанона. В первые 2—3 мин. происходит быстрый переход двухвалентного кобальта в трехвалентный, и одновременно образуются кетон и спирт. Затем наступает период заторможенной реакции: резко замедляется образование трехвалентного кобальта, прекращается образование кетона и замедляется образование спирта. Через час процесс образования трехвалентного кобальта снова ускоряется, и одновременно кончается торможение в образовании кетона. Несколько раньше происходит ускорение в образовании спирта. С момента ускорения в образовании кетона вбираемых пробах появляются альдегиды (повидимому, полуальдегид адипиновой кислоты, обнаруженный при окислении циклогексанона).

Во всех опытах быстрое образование продуктов окисления в начале реакции сопровождалось быстрым переходом кобальта в трехвалентное состояние. Это позволяет сделать вывод, что именно реакция перехода Co^{2+} в Co^{3+} вызывает инициирование процесса окисления. Этот вывод был подтвержден опытом по окислению циклогексана в присутствии стеарата кобальта, содержавшего кристаллизационную воду. При введении такого катализатора в нагретый циклогексан он не менял своей валентности вместе с тем не инициировал окисления. Этот факт говорит о том, что быстрое окисление в начале реакции индуцировано переходом кобальта из двух- в трехвалентное состояние. Как видно из рис. 1, быстрое окисление в начальный период реакции очень скоро замедляется.

Для выяснения причины этого торможения был поставлен ряд опытов повторным введением новых количеств катализатора в реагирующую смесь. Оказалось, что повторное введение катализатора не только не вызывает нового инициирования, но, наоборот, удлиняет период торможения реакции. Следовательно, начальная индуцированная реакция окисления возможна только при введении катализатора в чистый циклогексан. Мы видим, что начальный период реакции окисления обладает особыми свойствами и особенно чувствителен к различным воздействиям. Таким образом, в начальной макроскопической стадии валентных превращений катализатора, заканчивающейся выпадением его в осадок, может быть выделена еще одна быстро затормаживающаяся макроскопическая стадия.

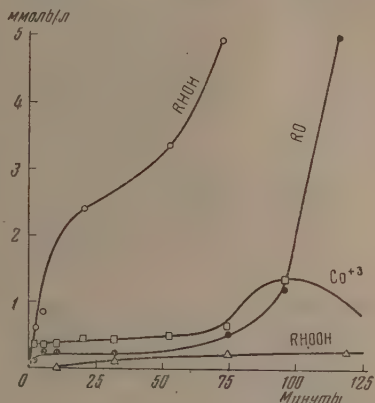


Рис. 1. Кинетические кривые продуктов реакции и Co^{3+} в опыте при 110° , 30 атм и концентрации St_2Co 0,02 мол. %

Для выяснения влияния продуктов окисления на начальную затормаживающуюся стадию реакции были поставлены опыты с циклогексаном, содержащим циклогексанон (рис. 2) и циклогексанол (рис. 3). Оказалось, что добавка циклогексанона увеличивает глубину начальной затормаживающейся стадии. Присутствие в циклогексане 0,6 ммоль/л циклогексанона приводит к тому, что в результате начальной затормаживающейся стадии образуется в два раза больше

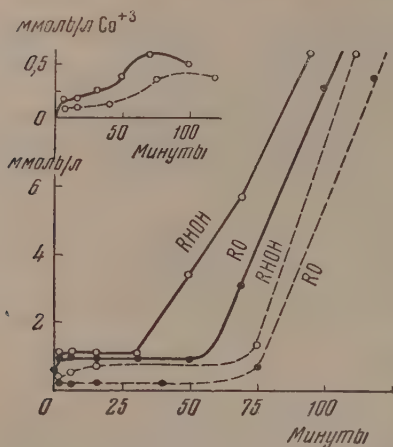


Рис. 2. Опыты при 110°, 30 атм и 0,02 мол. % St_2Co . Сплошными линиями обозначены кинетические кривые в опыте с добавкой 0,6 ммоль/л циклогексанона в исходный циклогексан; пунктиром — в опыте без добавки циклогексанона

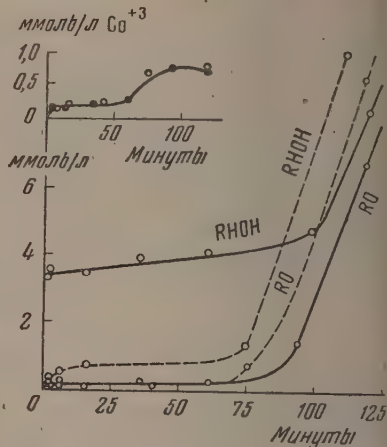


Рис. 3. Опыты при 110°, 30 атм и 0,02 мол. % St_2Co . Сплошными линиями обозначены кинетические кривые в опыте с добавкой 3,35 ммоль/л циклогексанола; пунктиром — в опыте без добавки циклогексанола

кетона и спирта. Циклогексанол, наоборот, оказывает тормозящее действие. Его присутствие в концентрации 3,35 ммоль/л полностью прекращает образование спирта в начальной затормаживающейся стадии. Следовательно, не исключена возможность, что циклогексанол является одним из продуктов, приводящих к торможению начальной макроскопической стадии.

Роль двухвалентного кобальта после окончания начальной затормаживающейся стадии

Для изучения зависимости протекания реакции от концентрации катализатора были поставлены опыты с введением различных количеств катализатора. На рис. 4 показаны кинетические кривые накопления спирта и кетона при концентрациях катализатора 0,003; 0,02 и 0,07 мол. %. Отчетливо выступает тот, на первый взгляд, парадоксальный факт, что период торможения реакции не уменьшается, а удлиняется с увеличением концентрации катализатора. При достаточно низкой концентрации катализатора он практически исчезает. Дальнейшее уменьшение концентрации катализатора (меньше 0,003 мол. %) привело к тому, что реакция с самого начала протекала медленно и носила черты некаталитического окисления. Без катализатора окисление идет настолько медленно, что обнаруживаемые для анализа количества продуктов окисления появляются только через час после начала реакции. Следовательно, существует оптимальная концентрация катализатора, при которой окисление развивается с самого начала реакции наиболее быстро. С повышением темпера-

ы окисления величина оптимальной концентрации растет, и при 130° лежит выше 0,06 мол. %, что видно из данных предыдущей статьи [7]. Сравнение кинетических кривых продуктов реакции (рис. 4) с кинетическими кривыми трехвалентного кобальта в этих же опытах (рис. 5) позволяет сделать вывод о причине торможения реакции при сравнительно высоких концентрациях катализатора. Из рис. 5 видно, что чем больше концентрация введенного катализатора, тем меньше процент перехода в трехвалентное состояние в начале реакции и, следовательно, тем выше в реакционной смеси двухвалентного кобальта. Наряду с этим видно, что торможение реакции кончается в тот момент, когда значительная часть кобальта перейдет в трехвалентное состояние. Поэтому, как

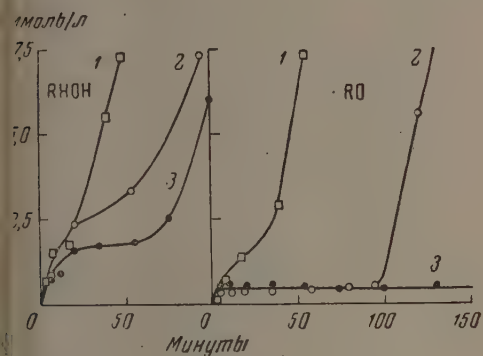


Рис. 4

4. Опыты при 110°, 30 атм и концентрации St_2Co : 1—0,003; 2—0,02; 3 — 0,07 мол. %

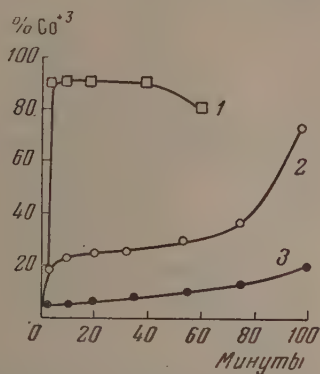


Рис. 5

5. Кинетические кривые образования Co^{3+} в процентах от общего содержания Co . Обозначения те же, что и на рис. 4

они странно, ответственным за торможение реакции является двухвалентный кобальт, не успевший в начальный период реакции перейти в трехвалентное состояние. Если этот вывод является правильным, то введение новой порции стеарата двухвалентного кобальта в уже развившуюся реакцию должно было увеличить период торможения реакции. Именно это мы наблюдали на опыте. На рис. 6 показаны кинетические кривые тона в двух опытах с разными концентрациями катализатора (кривые 1 и 3) и в опыте с повторным введением новой порции катализатора в реагирующую смесь (кривая 2). Как видно из рисунка, при концентрации катализатора 0,003 мол. % не наступает период торможения реакции, но при концентрации, в шесть раз большей, после начального инициирования наблюдается отчетливое торможение.

Во втором опыте в реакцию, идущую в присутствии 0,003 мол. % катализатора, была введена на четвертой минуте новая порция стеарата кобальта, после чего общая концентрация катализатора стала 0,019 мол. % Как видно из рисунка, введение нового количества двухвалентного кобальта приводит к появлению такого же периода индукции, который наблюдался в опыте с 0,018 мол. % стеарата кобальта (кривая 3.)

Таким образом двухвалентный кобальт играет двойную роль в реакции окисления циклогексана. В начале реакции он быстро переходит в трехвалентное состояние и при этом индуцирует окисление углеводорода. Видимому, и в этот период реакции двухвалентный кобальт реагирует со свободными радикалами, обрывая реакционные цепи. Однако в этот период скорость инициирующей реакции, в которой участвует двухвалентный кобальт, больше скорости реакции обрыва. Вслед затем процесс перехода

кобальта в трехвалентное состояние затормаживается вследствие накопления продуктов окисления. С этого момента двухвалентный кобальт становится ингибитором реакции, так как его иницирующая роль подавляется.

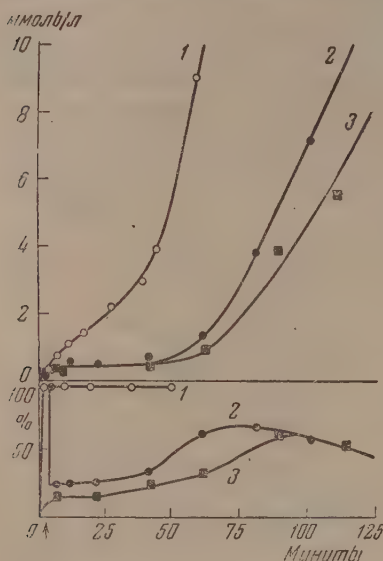


Рис. 6. Опыты при 110° , 30 атм: 1 — введено вначале 0,003 мол. % Co; 2 — введено вначале 0,003 мол. % Co, а на четвертой минуте еще 0,016 мол. % Co; 3 — введено вначале 0,018 мол. % Co

протекания реакции меняются условия, и двухвалентный кобальт то выступает в качестве катализатора, то в качестве ингибитора в зависимости от этих условий.

Значение начальной затормаживающейся стадии в суммарном процессе окисления

Как было показано, в начальный момент каталитического окисления протекает макроскопическая стадия окисления, затормаживающаяся продуктами окисления. В результате этой стадии кобальт частично или полностью переходит в трехвалентное состояние, и образуются продукты окисления: циклогексанон и циклогексанол.

Для выяснения роли катализатора — трехвалентного кобальта после осуществления начальной затормаживающейся стадии были поставлены следующие опыты.

В циклогексан были добавлены циклогексанон и циклогексанол в тех же количествах, в каких они получаются в результате начальной затормаживающейся стадии. В одном опыте эта смесь окислялась без катализатора, в другом опыте добавлялся катализатор. Как видно из рис. 6, введение катализатора в такую смесь не вызывало появления сколько-нибудь заметных дополнительных количеств продуктов окисления. После окончания периода торможения, вызванного двухвалентным кобальтом, реакция достигает постоянной скорости, гораздо большей, чем скорость аналогичной некатализированной реакции.

Два других опыта были поставлены следующим образом. В циклогексан, окислявшийся в присутствии катализатора, на четвертой минуте (и

На более поздних стадиях реакции, когда в реагирующей смеси накопится гидроксиперекись, двухвалентный кобальт снова начинает катализировать реакцию, разлагая перекись с образованием свободных радикалов. На сравнительно глубокой стадии окисления циклогексана (при 10—20 % выгорания) двухвалентный кобальт, повидимому, опять начинает тормозить реакцию, как это отмечалось в предыдущей статье [7].

Двойственная роль двухвалентного кобальта в реакции окисления объясняется тем, что он, переходя в трехвалентное состояние, отдает один электрон. Отсюда может быть сделан следующий вывод о механизме действия стадии двухвалентного кобальта. Если молекула St_2Co реагирует со свободным радикалом, то происходит обрыв цепи. Если молекула St_2Co реагирует с одним или несколькими насыщенными молекулами, то происходит образование свободных радикалов. В зависимости от условий могут преобладать реакции либо первого, либо второго типа, соответственно с этим двухвалентный кобальт будет либо тормозить, либо ускорять реакцию окисления. По мере

окончания начальной затормаживающейся стадии) вводилась уксусная кислота. В одном из опытов реагирующая смесь сразу же после введения уксусной кислоты охлаждалась, выпавший осадок ацетата кобальта фильтровался, а затем проводилось повторное окисление смеси. В другом опыте такая операция не производилась, и окисление велось без этой промежуточной процедуры. Таким образом второй опыт отличался от первого тем, что из него был удален кобальт.

Как видно из рис. 8, скорость окисления в присутствии катализатора в четыре раза больше, чем после его удаления. Следовательно, катализатор

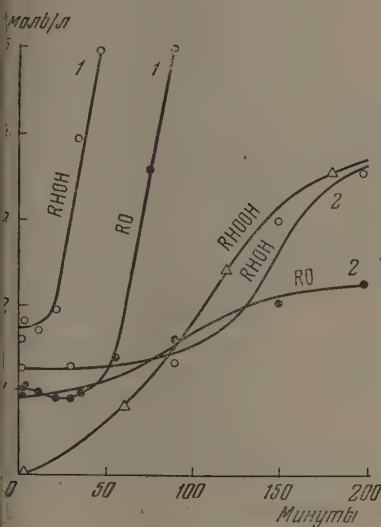


Рис. 7. Окисление циклогексана с дозами циклогексанона, циклогексала и воды при 110° и 30 атм : 1 — в присутствии $0,06 \text{ мол. \% St}_2\text{Co}$; 2 — без катализатора

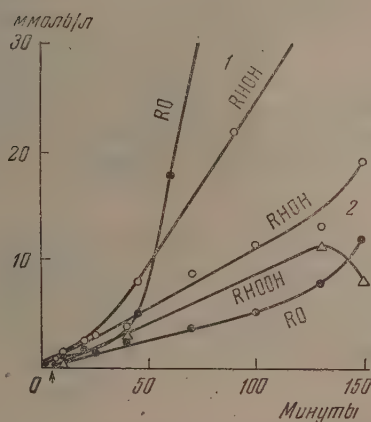


Рис. 8. Опыты при 110° , 30 атм , $0,018 \text{ мол. \% St}_2\text{Co}$ с вбросом уксусной кислоты 40 ммоль/л на четвертой минуте: 1 — окисление без удаления катализатора; 2 — с удалением катализатора в виде ацетата кобальта после вброса уксусной кислоты

только вызывает начальную затормаживающуюся стадию, но и принимает участие в дальнейшем ходе реакции. Так как трехвалентный кобальт образуется именно в ходе начальной затормаживающейся стадии, то эта стадия является источником катализатора для дальнейшего окисления гидропероксида. Иными словами, начальная затормаживающаяся стадия играет роль начальной инициирующей стадии в суммарном процессе каталитического окисления циклогексана. Этот же вывод подкрепляется данными ранее опытом со стеаратом кобальта, содержащим кристаллическую воду.

При введении такого катализатора в нагретый циклогексан начальная затормаживающаяся стадия не осуществляется, а дальнейшее окисление циклогексана развивается крайне медленно. Только спустя два часа (при температуре 100°) появляются обнаруживаемые (анализом количества пероксида) (10^{-2} ммоль/л).

О механизме начальной инициирующей реакции

Концентрации продуктов, образующихся в результате начального инициирования, невелики и в большинстве опытов колеблются от $0,2$ до 2 ммоль/л . Поэтому, на первый взгляд, можно предположить, что начальное инициирование вызывается примесями, содержащимися в катализаторе

или углеводороде. Примесями, ускоряющими окисление, могут быть смеси таких продуктов, как перекиси, альдегиды, кетоны. Тщательный анализ циклогексана и катализатора на содержание этих продуктов да отрицательный результат. В то же время опытами с добавками в окисляющийся циклогексан различных кислородсодержащих соединений было показано, что присутствие этих продуктов в концентрациях, лежащих в

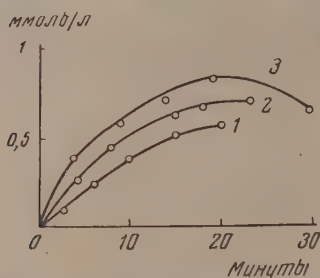


Рис. 9. Кинетические кривые Co^{3+} в опытах при 97° и 0,071 мол. % катализатора при давлениях: 1—в 3,5; 2—10; 3—20 атм

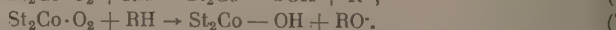
пределами чувствительности анализа, не может вызвать начального инициирования наблюдавшегося на опыте. Таким образом начальная затормаживающаяся стадия и является результатом наличия каких-то примесей в углеводороде или катализаторе. Поэтому необходимо специально рассмотреть вопрос о механизме начальной инициирующей реакции. В литературе наиболее распространена точка зрения, согласно которой роль металла переменной валентности сводится, главным образом, к разрушению гидроперекиси с образованием свободных радикалов.

Для проверки применимости этой точки зрения для реакции начального

$$-\frac{d[\text{RHOON}]}{dt} = k[\text{Co}][\text{RHOON}]^2$$

В первые минуты реакции окисления концентрация перекиси меньше чем 10^{-5} моль/л. Допустив, что в условиях идущей реакции спирт и кетон образуются только из распадающейся гидроперекиси, мы оценили верхний предел для константы скорости распада гидроперекиси в $2 \cdot 10^6 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$. При концентрации катализатора 2 ммоль/л рассчитанная скорость распада гидроперекиси равна $4 \cdot 10^{-4}$ ммоль/л · мин. Скорость образования трехвалентного кобальта в первые минуты реакции меняется в большинстве опытов от 0,1 до 0,5 ммоль/л · мин. Следовательно, начальное инициирование не является результатом распада перекиси под действием катализатора. В пользу этого вывода говорит опыт с катализатором, содержащим кристаллизационную воду. Этот катализатор так же хорошо разрушает гидроперекись, как и катализатор, не содержащий воды. Однако начального инициирования он не вызывает. Все это говорит о том, что механизм начального инициирования не связан со способностью катализатора разлагать гидроперекись. По всей вероятности, инициирование в начальный момент реакции осуществляется в результате непосредственного участия стеарата двухвалентного кобальта в реакции между углеводородом и кислородом с образованием свободных радикалов.

Увеличение скорости образования трехвалентного кобальта с ростом давления (рис. 9) в начальный период реакции согласуется с этим предположением. Весьма возможно, что протеканию этой реакции предшествует образование межмолекулярного комплекса между кислородом и стеаратом двухвалентного кобальта. Можно предложить следующие две элементарные реакции для объяснения инициирования в начальной затормаживающейся стадии:



акция (6) аналогична реакции (8)



предполагаемой многими авторами. Эта реакция для циклогексана эндотермична приблизительно на 45 ккал/моль и имеет практически такую же энергию активации [12]. Для реакции (6) эндотермичность будет меньше величины связи $Co - OOH$, и эта реакция должна идти быстрее реакции (8). Реакция (7) является реакцией с участием пяти электронов, на возможность существования которых указывал В. В. Воеводский [13].

Торможение начальной иницирующей реакции продуктами окисления объясняется следующим образом. Известно, что наличие полярного вещества в углеводородном растворе стеарата или олеата двухвалентного металла приводит к образованию между ними комплекса [14]. Атом кобальта в таком комплексе оказывается заблокированным и в таком состоянии уже не может, повидимому, участвовать в реакции с неполярными молекулами циклогексана и кислорода. Этим же объясняется тот факт, что стеарат кобальта, содержащий воду, не вызывает начального инициирования. Таким образом торможение начальной иницирующей стадии связано с образованием в ходе окисления полярных веществ (вода, циклогексанол), блокирующих молекулы катализатора и прекращающих протекание элементарной иницирующей реакции между стеаратом кобальта, углеводородом и кислородом.

Параллельное независимое образование спирта и кетона в период заторможенной реакции

Сравнение кинетических кривых образования спирта и кетона в целом ряде опытов (рис. 1, 2, 4, 7, 11) показывает, что период торможения образования спирта всегда заканчивается раньше, чем в образовании кетона. В ряде опытов (с меньшей концентрацией катализатора) вообще не наблюдалось торможения в образовании спирта, в то время как образование кетона тормозилось. На рис. 10 показаны кинетические кривые образования спирта и кетона в опытах при разных температурах. Как видно из рисунка, с ростом температуры увеличивается глубина начальной иницирующей стадии, и сокращается период заторможенной реакции. При температуре 100° оставшийся после окончания начального инициирования двухвалентный кобальт тормозит как образование кетона, так и образование спирта (кривая 1). В опыте при 110° тормозится только образование кетона.

Дальнейшее повышение температуры приводит к полному исчезновению периода торможения. Эти опыты показывают, что для каждой температуры можно подыскать такую концентрацию катализатора, при которой после начального инициирования будет тормозиться образование кетона, но не будет наблюдаться торможения в образовании спирта. Таким образом в течение некоторого периода времени удастся задержать образование кетона и вести реакцию только в сторону образования спирта. Тот факт, что при отсутствии в реагирующей смеси определенной концентрации двухвалентного кобальта тормозит образование одного продукта, но не тормозит образо-

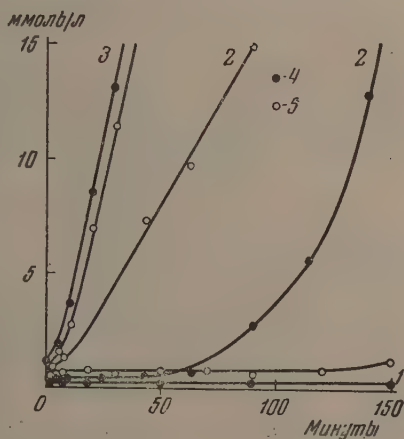


Рис. 10. Опыты при 30 атм, 0,017 мол. % катализатора и разных температурах: 1—100°; 2—110°; 3—121°; 4 — циклогексанон, 5 — циклогексанол

вание другого, говорит об образовании этих продуктов по двум параллельным независимым путям. Возможно, что эти два параллельных пути образования спирта и кетона в какой-то степени сохраняются и после окончания стадии заторможенной реакции.

Роль гидроперекиси циклогексана и полуальдегида адипиновой кислоты в развившейся реакции окисления циклогексана

Выше было показано, что гидроперекись циклогексана не играет существенной роли в начальном инициировании, так как ее концентрация очень мала. По мере протекания реакции концентрация гидроперекиси

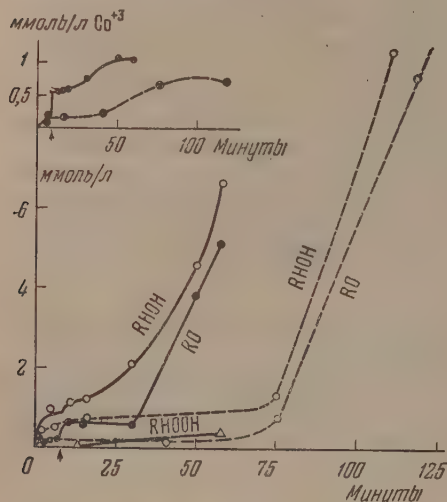
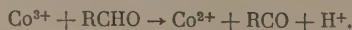


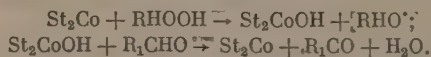
Рис. 11. Опыты при 110° , 30 атм и 0,02 мол. % St_2Co . Сплошными линиями проведены кинетические кривые продуктов реакции в опыте с вбросом гидроперекиси циклогексана 0,5 ммоль/л; пунктиром — в опыте без вброса перекиси

и ее роль возрастают. Для выяснения роли гидроперекиси в реакции после окончания начальной затормаживающей стадии был поставлен опыт с введением гидроперекиси циклогексана в реагирующую смесь на восьмой минуте реакции (рис. 11). Введенная перекись распадается на циклогексанон и циклогексанол, окисляя двухвалентный кобальт в трехвалентный. На одну распавшуюся молекулу гидроперекиси приходится один окисленный атом кобальта. Окисление двухвалентного кобальта, вызванное введенной перекисью, сократило период торможения реакции. Повидимому, в развившейся реакции окисления взаимодействие между гидроперекисью и двухвалентным кобальтом с образованием свободных радикалов играет значительную роль.

Наряду с гидроперекисью в ходе реакции образуется альдегид (в основном, полуальдегид адипиновой кислоты). Качественный анализ на альдегид в пробах показал, что он в заметном количестве появляется по окончании периода торможения. Из опубликованных данных по окислению альдегидов кислородом воздуха при катализе солями кобальта известно [6], что элементарной реакцией, приводящей к образованию свободных радикалов, является реакция:



Весьма возможно, что в среде окисляющегося углеводорода протекает аналогичная реакция между трехвалентным кобальтом и образующимися альдегидами. В пользу этого говорит восстановление трехвалентного кобальта в двухвалентный после появления альдегида в реагирующей смеси. Таким образом в развившейся реакции окисления циклогексана инициирование свободных радикалов осуществляется, повидимому, по реакциям:



При дальнейшем течении реакции появляется адипиновая кислота, вследствие чего катализатор постепенно выпадает в осадок в виде адипата кобальта. Роль катализатора в реакции на этой ее стадии была рассмотрена в предыдущей работе [7].

ВЫВОДЫ

1. Изучены начальный период окисления циклогексана при добавках арата двухвалентного кобальта и валентные превращения кобальта ходу реакции.
2. Показано, что в начальный период окисления протекает макроскопическая иницирующая стадия, быстро затормаживающаяся продукта-реакции. На этой стадии двухвалентный кобальт переходит в трехвалентное состояние и в этом состоянии катализирует дальнейшее протекание реакции.
3. Рассмотрены возможные реакции для объяснения начального иницирования и сделан вывод о том, что начальное иницирование происходит, видимо, в результате непосредственного участия катализатора в реакции между кислородом и углеводородом, приводящей к образованию свободных радикалов.
4. Установлено, что двухвалентный кобальт по окончании начальной иницирующей стадии тормозит окисление циклогексана.
5. На основании кинетических данных сделан вывод об образовании циклогексанола и циклогексанона в период заторможенной реакции по двум параллельным независимым путям.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
3. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

- J. P. Wibaut, A. Strong, Proc. Kon. Ned. Akad. Wet., B54, 102, 1951; B55, 207, 1952.
C. Bawn, A. Pennington and C. Tipper, Disc. Farad. Soc., 10, 282, 1951.
J. Brook, Disc. Farad. Soc., 10, 298, 1951.
Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН, 99, 415, 1954.
M. S. Kharasch, W. Nidenberg, F. Arimoto, Science, 113, 392, 1951.
C. Bawn, Disc. Farad. Soc., 14, 181, 1953.
Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, 30, 2327, 1956.
И. В. Березин, Кандидатская диссертация, МГУ, 1953.
G. R. Lippin, L. S. Clark, Analyt. Chem., 23, 541, 1951.
С. А. Щукарев, С. Н. Андреев и И. А. Островская, Журн. анал. химии, 9, 354, 1954.
И. В. Березин, Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, АН СССР, стр. 273, 1955.
Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, 1954.
В. В. Воеводский, Докторская диссертация, Ин-т хим. физики, АН СССР, М., 1954.
V. D. Fughan and R. C. Pink, Journ. Chem. Soc., 1804, 1951.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Н. Л. Ярым-Агаев и Е. А. Коган

В настоящее время широко применяется метод определения состава насыщенного пара, основанный на отведении пара, равновесного с жидкостью, в конденсатор, затем определяется состав конденсата.

Большинство данных по составу насыщенного пара получено указанным методом в различных его модификациях. Этот способ имеет два существенных недостатка: во-первых, для получения точных данных необходимо большое количество жидкой фазы, достигающее сотен миллилитров и более, и, во-вторых, определения при использовании наиболее совершенных модификаций метода трудоемки, требуют много времени и сложной экспериментальной установки.

Предлагаемый ниже метод определения состава насыщенного пара обладает высокой точностью и свободен от указанных выше недостатков — экспериментальная установка очень проста, а для получения данных необходимых для построения всей изотермы: состав пара — состав жидкой фазы, требуется 20—40 мл жидкости.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Предлагаемый метод принципиально отличается от принятого в настоящее время метода определения состава пара тем, что при проведении опыта определяется не состав образующегося пара, а испаряющейся жидкости. Если жидкой фазы взято немного (несколько миллилитров), то в процессе парообразования состав жидкой фазы будет заметно изменяться — при отводе образующегося пара последние капли жидкой фазы будут представлять собой либо чистый менее летучий компонент, либо азеотропную смесь. Относительное изменение массы непрерывно испаряющейся жидкости функционально связано с ее составом. Вид этой функциональной зависимости определяется составом образующегося насыщенного пара — чем больше состав пара отличается от состава жидкой фазы, тем больше при одной и той же убыли массы испаряющейся жидкости должен измениться ее состав. Таким образом представляется возможным на основании экспериментально определенной функциональной зависимости между относительным изменением массы испаряемой жидкости и ее составом найти связь между составом насыщенного пара и составом жидкости, над которой образуется этот пар.

Пусть в некоторый момент испарения в испарителе находится n молей жидкости, состоящей из n_1 молей первого и n_2 молей второго компонента. Очевидно, что

$$n_1 + n_2 = n. \quad (1)$$

Мольные доли первого и второго компонента в жидкости x_1 и x_2 равны

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ и } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (2)$$

Если в пар уйдет dn_1 молей более летучего первого компонента и dn_2 молей второго, то мольная доля первого компонента в жидкой фазе изменится на dx_1 , причем связь между этими изменениями может быть получена при дифференцировании (2) (n_1 , n_2 и x_1 — переменные):

$$dx_1 = \frac{n_2 dn_1 - n_1 dn_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (3)$$

Уравнение (3) можно переписать и иначе, имея в виду соотношения (1) и (2),

$$dx_1 = \frac{x_2 dn_1 - x_1 dn_2}{n}. \quad (4)$$

Будем считать, что пар непрерывно отводится от поверхности жидкости. Таким образом непосредственно над жидкостью будет находиться пар с $dn_1 + dn_2$ молей насыщенного пара, состав которого определяют dn_1 молей первого компонента и dn_2 молей второго компонента.

Если x'_1 и x'_2 — мольные доли первого и второго компонентов в насыщенном паре, то очевидно, что

$$x'_1 = \frac{dn_1}{dn}, \quad x'_2 = \frac{dn_2}{dn}$$

$$dn_1 = x'_1 dn, \quad dn_2 = x'_2 dn. \quad (5)$$

Совмещая (4) и (5), можно записать

$$dx_1 = \frac{x_2 x'_1 - x_1 x'_2}{n} dn, \quad (6)$$

имея в виду, что $x_1 + x_2 = 1$ и $x'_1 + x'_2 = 1$,

$$dx_1 = \frac{x'_1 - x_1}{n} dn \quad (7)$$

или

$$dx_1 = (x'_1 - x_1) d \ln n. \quad (7a)$$

Уравнения (7) и (7a) являются искомыми. В самом деле, достаточно найти экспериментально связь между x_1 и $\ln n$ для того, чтобы вычислить значения производной $dx_1/d \ln n$ при различных значениях x_1 , затем по (7a) определить x'_1 . Поскольку в уравнение входит не число молей, а их отношение, количество исходного вещества не должно влиять на результаты подсчета.

Совершенно аналогичным образом можно получить уравнение для массовых долей. Это уравнение по виду совпадает с (7) и (7a) и записывается в виде

$$dN_1 = \frac{N'_1 - N_1}{m} dm; \quad (8)$$

$$dN_1 = (N'_1 - N_1) d \ln m. \quad (8a)$$

В (8) и (8a) m — масса испаряемой жидкости, N_1 — весовая доля компонента в жидкой фазе, N'_1 — в паровоздушной.

Уравнения (7) и (8) находят применение при исследовании процесса простой перегонки [1].

Для вычисления состава насыщенного пара удобнее пользоваться уравнениями (8) и (8a), записав их в виде:

$$N'_1 = N_1 + m \frac{dN_1}{dm}, \quad (9)$$

$$N'_1 = N_1 + \frac{dN_1}{d \ln m}. \quad (9a)$$

Для нахождения производных $dN_1/d \ln m$ или dN_1/dm необходимо по экспериментальным данным найти уравнения $N_1 = f(\ln m)$ или $N_1 = f(m)$. Значительно проще, но менее точно значения производных могут быть определены графически, если по опытным данным построены кривые

зависимости состава жидкой фазы в данный момент испарения от массы ее или логарифма массы*.

На рис. 1 точка K отвечает жидкой фазе состава N_1 и массе испаряемой жидкости m_1 . При уменьшении массы жидкости содержание первого компонента в ней уменьшается**, и N'_1 должно быть больше N_1 (состав на

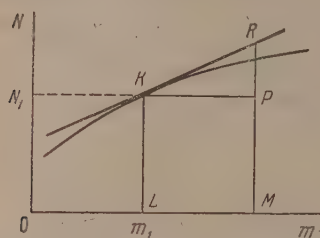


Рис. 1. Графический метод определения состава пара по составу жидкости

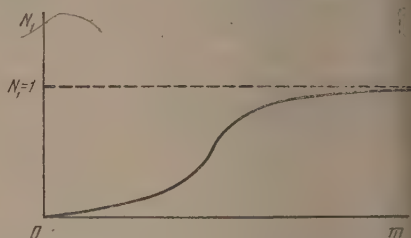


Рис. 2. Типичный вид зависимости состава жидкой фазы от ее массы в процессе испарения

рис. 1 дан для более летучего компонента). Для нахождения N'_1 к точке K проведем касательную и продолжим ее до ординаты, восстановленной из точки M , причем $LM = OL$. Отрезок KP , равный LM , соответствует массе жидкости в данный момент испарения, когда ее состав N_1 , а отрезок

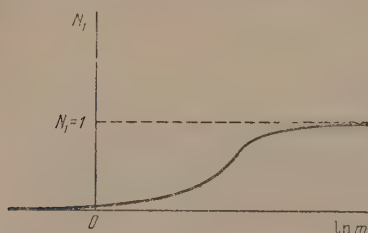


Рис. 3. Типичный вид зависимости состава жидкой фазы от логарифма массы ее в процессе испарения

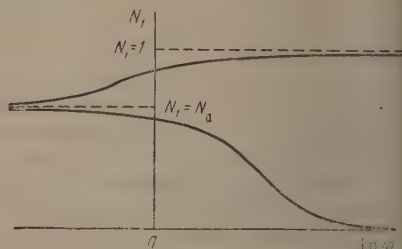


Рис. 4. Типичный вид зависимости состава жидкой фазы от логарифма массы ее для систем, образующих азеотропную смесь

зона RP соответствует величине mdN_1/dm . Поскольку отрезок PM равен отрезку KL и, таким образом, соответствует составу жидкой фазы, отрезок RM по (9) должен отвечать составу парообразной фазы.

Рис. 2 передает типичный вид кривой состав жидкой фазы — масса испаряемости жидкости.

Кривая приближается к асимптоте $N_1 = 1$ и проходит через начало координат.

На рис. 3 приведен типичный вид кривой состав жидкой фазы — логарифм массы испаряемой жидкости. При малых и больших величинах $\ln m$ кривая асимптотически приближается к абсциссе, соответствующей $N_1 = 0$ и прямой с $N_1 = 1$. Точка перегиба, отвечающая наибольшей величине первой производной, соответствует наибольшему различию составов жидкой и парообразной фаз. В том случае, когда исследуемая система имеет пзотерму давления пара с азеотропной точкой, зависимость между составом жидкой фазы и логарифмом массы испаряемой жидкости передается двумя кривыми, асимптотически приближающимися к пря-

* Результат вычислений, очевидно, не должен зависеть от величины исходной массы.

** Как и прежде, первый компонент предполагается более летучим.

ой, параллельной абсциссе, соответствующей составу азеотропной смеси (рис. 4)*.

Предлагаемый метод не пригоден при очень больших и при очень малых скоростях испарения. В первом случае**, когда испарение идет в вакуум, длина свободного пробега молекул настолько велика, что молекулы, вышедшие из жидкой фазы, вновь в нее не возвращаются. В этом случае образующийся пар, конечно, не находится в равновесии с жидкой фазой, и N'_1 в (9) уже не будет соответствовать составу насыщенного пара.

При малых скоростях испарения образующиеся предыдущие порции пара могут смешиваться с последующими непосредственно над жидкой фазой. Это приведет к тому, что уравнения (5) и, следовательно, (7) уже перестанут быть справедливыми. Таким образом скорость отвода пара от порядка величины должна быть меньше скорости образования пара, чем скорости диффузии вещества из слоя в слой. Можно считать, что эти условия соблюдаются при разрежении, создаваемом лабораторным форвакуумным насосом. Указанное положение можно иллюстрировать опытами по испарению раствора хлористого водорода в воде при различных скоростях испарения $v_1 = 0,10—0,15$ г/мин и $v_2 = 0,013—0,020$ г/мин.

Для каждой скорости испарения построена кривая зависимости состава жидкой фазы от массы испаряемой жидкости — $N_1 = f(m)$. По ним была составлена табл. 1, из которой следует, что, несмотря на изменение скорости испарения в 8—10 раз, состав жидкой фазы (N_1) при одной и той же массе (m) остается неизменным.

Наконец, заметим, что уравнение (7) может быть применено для определения состава пара как при изотермическом, так и при изобарическом испарении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкая смесь известного состава в количестве 10—20 г помещалась в колбу (рис. 5) с отводной трубкой, впаивной в пришлифованную пробку. Грышкообразный отросток отводной трубки внутри колбы сделан для того, чтобы конденсат, который может образоваться в отводной трубке, не попал обратно в испаряемую жидкость. Емкость колбы 50 мл.

Отводная трубка соединялась с форвакуумным насосом через систему поглотительных колонок. Колба с содержимым взвешивалась на аналитических весах и погружалась в водяной термостат, поддерживающий температуру постоянной с точностью до $\pm 0,005^\circ$. Так как колба в термостате была укреплена не жестко, при работе термостата она колебалась, что способствовало перемешиванию жидкости внутри колбы. Через некоторое время после начала испарения насос выключался, колба вынималась из термостата, пробка с отводом заменялась глухой притертой пробкой, и колба вновь взвешивалась.

Состав содержимого колбы определялся по плотности раствора. Применялся пикнометр типа флякона емкостью около 2 мл. Диаметр горла

Таблица 1

Зависимость состава жидкой фазы (N_1) от массы испаряемой жидкости (m) при скоростях испарения $v_1 = 0,10—0,15$ г/мин и $v_2 = 0,013—0,020$ г/мин

m	$N_1(v_1)$	$N_1(v_2)$	$\Delta = \frac{N_1(v_1) - N_1(v_2)}{N_1(v_2)}$
2,0	0,771 ₀	0,771 ₇	—0,000 ₇
2,5	0,792 ₈	0,793 ₀	—0,000 ₂
3,0	0,821 ₃	0,820 ₀	+0,001 ₃
3,5	0,841 ₇	0,840 ₂	+0,001 ₅
4,0	0,859 ₀	0,859 ₀	0,000 ₀
4,5	0,874 ₈	0,874 ₅	—0,000 ₂
5,0	0,885 ₈	0,886 ₀	—0,000 ₂

* Эти две кривые можно рассматривать как одну кривую, имеющую точку возврата при $+\infty$ или $-\infty$.

** Рассматривается случай, когда давление насыщенного пара имеет порядок нескольких десятков мм рт. ст.

пикнометра позволял определять плотность раствора с точностью до 0,05%. После определения плотности раствор из пикнометра вновь выливался в колбу, производилась замена пробки, колба опускалась в термостат и т. д. Повторные взвешивания и определения состава проводились до тех пор, пока жидкости в колбе хватало для наполнения пикнометра.

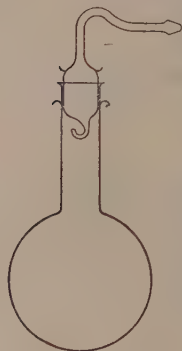


Рис. 5. Колба для испарения жидких смесей

Промежутки времени, через которые целесообразно определять массу и состав жидкости, находятся опытным путем.

В наших опытах они составляли 15—20 мин. Чем меньше при прочих равных условиях будут эти промежутки, тем больше будет получено точек для построения кривой.

При отборе жидкости из колбы для определения состава часть ее теряется. При этом масса испаряемой жидкости, очевидно, уменьшается, а состав ее остается прежним. Для построения кривой необходимо знать такие величины массы жидкости, которые определялись бы в опыте при отсутствии потерь жидкости из-за отбора проб. Это можно сделать следующим образом.

Пусть для испарения взято m_0 исходной жидкости. После испарения состав ее изменился, и масса стала равной m_1 . После отбора пробы для анализа состав не изменился, но изменилась масса, которую обозначим через m'_1 .

Если продолжать испарение, то для испарения приходится брать m_1 жидкой фазы и после испарения ее будет m_2 и т. д. Таким образом процесс уменьшения массы жидкости можно схематически выразить так:

$$m_0 \rightarrow m_1 \dots \rightarrow m'_1 \rightarrow m_2 \dots \rightarrow m'_2 \dots \rightarrow m_{i-1} \dots \rightarrow m'_{i-1} \rightarrow m_i.$$

Сплошная стрелка соответствует изменению массы при испарении, пунктирная — при отборе пробы. Для подсчета состава пара важно знать не абсолютную величину массы жидкости, а отношение масс жидкой фазы в начале и конце испарения.

После второго испарения масса жидкости изменилась в m_2/m'_1 раза. и если бы для этого второго испарения была взята масса жидкой фазы, равная не m'_1 , а m_1 , то, очевидно, после окончания испарения масса жидкости была бы равной не m_2 , а $m_1 \frac{m_2}{m'_1}$.

Величина $\bar{m}_2 = m_1 \frac{m_2}{m'_1}$ есть та масса жидкости после второго испарения, которую она имела бы, если бы в начале испарения ее масса была m_1 , т. е. если бы не производился отбор пробы для анализа. Для каждого этапа испарения можно написать:

$$m_0, \quad (10)$$

$$\bar{m}_1 = m_1, \quad (10,1)$$

$$\bar{m}_2 = m_1 \frac{m_2}{m'_1}, \quad (10,2)$$

$$m_3 = \bar{m}_2 \frac{m_3}{m'_2}, \quad (10,3)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\bar{m}_k = \bar{m}_{k-1} \frac{m_k}{m'_{k-1}}, \quad (10,k)$$

$$\dots \dots \dots$$

множая уравнения $(10, k), (10, k-1), \dots, (10, 3), (10, 2)$, окончательно будем

$$\bar{m}_k = \frac{m_k m_{k-1} \dots m_3 m_2 m_1}{m'_{k-1} \dots m'_3 m'_2 m'_1}. \quad (11)$$

Значения m без штрихов, как и прежде, соответствуют массам жидкости после соответствующего этапа испарения, значения m' — массам жидкости после отбора проб. Очевидно, для построения кривой состав жидкой фазы — ее масса необходимо пользоваться исправленными значениями массы, вычисленными по (11).

В том случае, когда состав паробразной фазы мало отличается от состава жидкой фазы, провести построение кривой состав жидкой фазы — масса на основе данных одного опыта обычно не удается (для этого пришлось бы либо брать большое количество исходной жидкости, либо определять в конце опыта состав очень малых количеств жидкости). В этом случае вся кривая строится на основании данных нескольких опытов. При этом серия опытов проводится следующим образом: в качестве исходной берется жидкость с высоким содержанием летучего компонента. Она испаряется при периодическом отборе проб и взвешивании тех пор, пока количество ее будет еще достаточным для проведения точного определения состава. Пусть при последнем определении состава жидкой фазы N_i , а ее исправленная по (11) масса m_i . Для проведения следующего опыта берется жидкость, имеющая тот же состав N_i , но значительно большую массу m_{02} . После первого испарения во втором опыте масса жидкой фазы станет равной m_{12} , т. е. масса изменилась в m_{12}/m_{02} раз, и этот состав жидкой фазы стал равным N_{i+1} . Если бы удалось продолжить испарение жидкости в первом опыте, доведя состав ее до N_{i+1} , то масса жидкости, повидимому, уменьшилась бы в m_{12}/m_{02} раз и стала бы такой

$$\bar{m}_{i+1} = \bar{m}_i \frac{m_{12}}{m_{02}}. \quad (12)$$

Таким образом могут быть совмещены результаты первого и последующего опытов. Очевидно, что исправленная масса (используемая для построения кривой) p -го опыта при q -ом испарении должна быть равна

$$\bar{m}_{pq} = \frac{\prod_{a=1}^{a=q} m_{ap} \prod_{a=1}^{a=i(p-1)} m_{a,p-1} \prod_{a=1}^{a=i(p-2)} m_{a,p-2} \dots \prod_{a=1}^{a=i(1)} m_a}{m_{0,p} m_{0,p-1} m_{0,p-2} \dots m_{02}}. \quad (13)$$

В ряде случаев не удается приготовить исходную смесь в последующем опыте такого же состава, как и жидкость, полученную в конце предыдущего опыта. Тогда за конец предыдущего опыта принимается момент испарения, когда состав испаряемой жидкости как раз соответствует составу жидкости последующего опыта. Масса испаряемой жидкости m_i в этом находится при помощи графической интерполяции или экстраполяции по кривой состав жидкой фазы — ее масса.

Точность полученных значений состава пара зависит от точности определения производной dN_1/dm или $dN_1/d \ln m$. При определении производной положение касательной зависит от кривизны, различной для кривых $= f(\bar{m})$ и $N_1 = f(\ln m)$. Поэтому в зависимости от характера системы следует находить производную по кривой, имеющей в данной области большую кривизну.

Для проверки метода определялся состав пара в двух системах дихлорэтан — бензол и хлористый водород — вода. Первая система является реальной по давлению пара [2], вторая резко отличается от идеальной. Система дихлорэтан — бензол. Для идеальных систем, к числу которых относится система дихлорэтан — бензол, уравнение (7а) может

быть проинтегрировано. Известно, что состав насыщенного пара и состава жидкой фазы идеальной системы связаны между собой соотношением

$$x_1' = \frac{p_1^0 x_1}{p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1)} = \frac{x_1}{\alpha + x_1 (1 - \alpha)}, \quad (14)$$

где

$$\alpha = p_2^0 / p_1^0. \quad (15)$$

В (14) p_1^0 и p_2^0 — давление пара над чистыми компонентами, соответственно, бензолом и дихлорэтаном. Совмещая (14) и (7а), получим

$$\frac{[\alpha + (1 - \alpha) x_1] dx_1}{x_1 (1 - x_1)} = (1 - \alpha) d \ln n,$$

что после интегрирования дает

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)^{1-\alpha} = \left(\frac{x_1}{x_1^0}\right)^\alpha \frac{1 - x_1^0}{1 - x_1}. \quad (16)$$

В уравнении (16) n_0 — число молей исходной жидкости состава x_1 , n — число молей жидкости после испарения, когда состав ее становится равным x_1 . Состав выражен в мольных долях. Аналогичный вид приобретает уравнение при выражении состава в весовых долях

$$\left(\frac{m}{m_0}\right)^{1-\alpha} = \left(\frac{N_1}{N_1^0}\right)^\alpha \frac{1 - N_1^0}{1 - N_1}. \quad (17)$$

В уравнении (17), как и прежде, m — масса жидкости, N_1 — ее состав, выраженный в весовых долях. Проверка справедливости уравнения (17) а следовательно, и (9), из которого оно получено, была проведена следующим образом: определялась масса и состав жидкой фазы до и после испарения, и по (17) вычислялась величина α . С другой стороны, α может быть вычислена из литературных данных по (15). Сравнение этих двух значений дало возможность оценить точность метода.

Таблица 2
Равновесие жидкость (x_1)—пар (x_1') в системе $C_6H_6Cl_2$ — C_6H_6 при 20°C.
Сравнение экспериментальных и литературных данных

x_1	x_1'	
	Литературные данные	Экспериментальные данные
0,2	0,235 ₁	0,239 ₀
0,4	0,450 ₅	0,455 ₇
0,6	0,648 ₅	0,653 ₂
0,8	0,831 ₆	0,834 ₀

Экспериментальные данные

Криоскопический бензол сушился металлическим натрием и очищался перегонкой. Его константы: т. пл. 5,42°, d_4^{20} 0,8793, n_D^{20} 1,5012.

Дихлорэтан квалификации чистый сушился хлористым кальцием, перегонялся и имел d_4^{20} 1,2539, n_D^{20} 1,4450. Опыт проводился при 20°.

Для опыта было взято 8,8693 г (всюду вес приведен к пустоте) смеси бензола и дихлорэтана, содержащей 0,7063 вес. долей бензола. После испарения в колбе осталось 3,3642 г раствора. Его плотность оказалась равной 0,9740, что по данным Вирона [3] соответствует 0,6665 вес. долям бензола*. Приведенные данные дают возможность подсчитать величину α по (17), которая оказалась равной 0,8093.

Значения α , полученные в параллельных опытах, следующие: $\alpha_1 = 0,8093$; $\alpha_2 = 0,7811$; $\alpha_3 = 0,7987$. Среднее значение $\alpha = 0,7964$.

Величина α , подсчитанная по литературным данным [4] по формуле (15), равна 0,8132. Если, воспользовавшись уравнением (14), подсчитать молярную долю бензола в паре (x_1'), исходя из значений α , полученных из данных опыта и по литературным данным, то наблюдается практически полное совпадение величин состава пара (табл. 2).

* Получено при линейной интерполяции табличных данных.

Система хлористый водород — вода. Водные растворы хлористого водорода готовились путем насыщения дважды перегнанной воды хлористым водородом, который, в свою очередь, получался нагреванием химически чистой соляной кислоты. О чистоте приготовленного раствора HCl свидетельствует совпадение резуль-

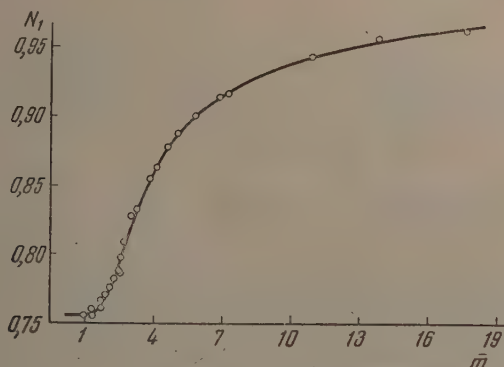


Рис. 6. Зависимость состава жидкой фазы $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ от ее массы

тов определения концентрации двумя методами — по плотности и путем титрования едкостью.

Испарение растворов хлористого водорода проводилось при температуре 25°C . Исследованию подвергались растворы, содержащие хлористого водорода меньше, чем азеотропная смесь. Так как более летучим компонентом в этих условиях является вода, то при испарении жидкая фаза обогащалась хлористым водородом. Состав жидкости определялся по плотности [5].

Результаты эксперимента представлены в табл. 3 и на рис. 6 в виде зависимости весовой доли H_2O в жидкости (N_1) от ее массы (\bar{m})*.

Таблица 3

Зависимость весовой доли воды (N_1) в испаряющейся жидкости от ее массы (\bar{m}) для системы $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

N_1	\bar{m}	N_1	\bar{m}	N_1	\bar{m}
0,960 ₀	17,6501	0,831 ₉	3,2508	0,775 ₂	2,1248
0,957 ₀	13,7616	0,831 ₉	3,3164	0,774 ₄	2,0845
0,945 ₃	10,8350	0,827 ₂	3,1074	0,769 ₃	1,9124
0,917 ₇	7,1615	0,809 ₃	2,7543	0,769 ₁	1,9103
0,914 ₆	6,8765	0,798 ₀	2,5704	0,765 ₆	1,7863
0,899 ₉	5,7974	0,796 ₉	2,5386	0,762 ₄	1,6708
0,887 ₆	5,0816	0,789 ₃	2,3988	0,760 ₂	1,2963
0,877 ₀	4,5865	0,788 ₉	2,3987	0,757 ₃	1,4061
0,876 ₃	4,5709	0,787 ₉	2,4537	0,756 ₇	1,4051
0,863 ₆	4,1261	0,782 ₉	2,2782	0,756 ₆	1,0020
0,855 ₄	3,8554	0,775 ₅	2,1001		

Графическое дифференцирование указанной кривой дало возможность по формуле (9) вычислить значение состава насыщенного пара (N_1')**, находящегося в равновесии с жидкой фазой состава N_1 . Эти значения нанесены на кривую состав пара — состав жидкости (рис. 7), построенную

* \bar{m} — исправленное значение массы жидкости — вычислялось по уравнению (13).

** Точность проведенного графического дифференцирования при выбранном масштабе и способе проведения касательных [7] соответствует 0,001 вес. долей воды в паре.

для рассматриваемой системы по литературным данным [6]. Как видно из рис. 7, экспериментальные данные практически полностью совпадают с литературными (среднее отклонение 0,002 вес. долей воды в паре).

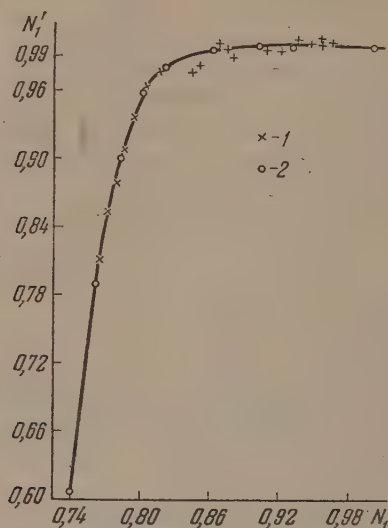


Рис. 7. Состав пара — состав жидкости системы $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. 1 — экспериментальные данные; 2 — литературные данные

Левая ветвь кривой $N_1 = f(\bar{m})$ (рис. 6), параллельная оси абсцисс, дает возможность определить азеотропный состав водного раствора хлористого водорода: $N_a = 0,756$, что полностью соответствует литературным данным.

ВЫВОДЫ

Предложен новый метод определения состава равновесных фаз жидкость — пар, основанный на экспериментальном определении зависимости состава двухкомпонентной системы от ее массы в процессе испарения жидкости. Метод по точности не уступает существующим, но обладает тем преимуществом, что прост в выполнении, и для проведения опыта требуется небольшое количество жидкости.

Донецкий индустриальный
институт им. Н. С. Хрущева
г. Сталино

Поступила
12.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гальперин, Дистилляция и ректификация, Госхимиздат, М.—Л., 1947; И. А. Миркин, Журн. физ. химии, 27, 941, 1953.
2. Schulze u. Hock, Zs. phys. Chem., 86, 445, 1914; Zawidsky, Zs. phys. Chem., 35, 129, 1900.
3. Е. В. Вирон, ЖРФ-ХО, 41, 469, 1909.
4. Т. Э. Справочник физических, химических и технологических величин, 5, 371, 1930; 5, 376, 1930.
5. Т. Э. Справочник физических, химических и технологических величин, 5, 194, 1930.
6. Т. Э. Справочник физических, химических и технологических величин, 5, 465, 1930.
7. К. В. Чмутов и В. Е. Ермишин, Журн. физ. химии, 29, 930, 1955.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ ВОДЫ В ДИАПАЗОНЕ ЗВУКОВЫХ ЧАСТОТ

И. В. Жиленков

Диэлектрические свойства вещества в адсорбированном состоянии диэлектрический метод изучения адсорбции продолжают привлекать внимание исследователей [1—14].

Среди изучавшихся адсорбатов вода занимает особое положение как вещество с полярными молекулами и высокой диэлектрической проникаемостью. Представляет интерес изучить адсорбированное вещество при переходе через обычную температуру плавления, так как известно, что в этом случае диэлектрические свойства могут существенным образом изменяться [15]. В нашей работе исследовалась вода, адсорбированная на силикагеле С-200-1. Этот силикагель относится к однородно мелкопористым. Поверхность этого силикагеля, определенная по метиловому спирту в лаборатории А. В. Киселева, оказалась равной $750 \text{ м}^2/\text{г}$. Известно, что жидкая вода [16—18] обладает дебаевской дисперсией в области длин волн порядка 1 см , а дисперсия льда лежит в звуковом диапазоне частот [15, 20—22].

Поэтому мы провели измерения компонентов комплексной диэлектрической проницаемости порошка силикагеля С-200-1, адсорбировавшего воду, в диапазоне частот от 60 гц до 20 кгц , при изменении температуры $+30^\circ$ до -50° , а в отдельных случаях до -195° . Некоторая часть измерений была проведена в области радиочастот. Для сохранения наибольшего числа адсорбционных гидроксильных центров, по методике А. В. Киселева порошок силикагеля откачивался при температуре 200° в течение -15 час .

Величина адсорбции воды изменялась от нуля до полного насыщения, что соответствовало для нашего силикагеля величине около 18 ммоль/г . Диэлектрические измерения проводились в цилиндрическом конденсаторе с коаксиальными никелевыми электродами, запаянными в стекло. Адсорбция происходила в атмосфере пара и измерялась непосредственно по убыли жидкости в капилляре. Для увеличения теплопроводности системы и для предотвращения перегонки адсорбированного вещества на холодные стенки ампулы конденсатора во время охлаждения в систему вводился гелий под давлением $10\text{--}20 \text{ мм рт. ст.}$

Для измерений в звуковом диапазоне мы пользовались специально собранным мостом, который позволял измерять как малые, так и достаточно большие значения тангенса угла диэлектрических потерь и вещественную диэлектрическую проницаемость. В радиодиапазоне использовался култр. Были выполнены измерения с силикагелями разной степени отмытого электролита. Изучая результаты наших измерений действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической постоянной (E' и E'') и результаты, полученные другими авторами [10—12], можно установить, что в звуковом диапазоне при адсорбции воды наблюдаются следующие закономерности:

1. В звуковом диапазоне силикагель, адсорбировавший воду, обнаруживает релаксационные максимумы E'' и падение E' с возрастанием частоты.

2. С повышением величины адсорбции релаксационные максимумы смещаются в сторону более высоких частот. Одновременно с этим наблю-

дается сильное развитие восходящей ветви для E'' в области низких частот, обусловленное появлением сквозной проводимости. Увеличивается в области низких частот и E' .

3. С повышением температуры релаксационные максимумы смещаются в сторону более высоких частот.

4. Также влияет на E'' и E' повышение содержания электролита (степень отмыва силикагеля).

5. При переходе через температуру плавления нормальной воды не наблюдается существенных изменений в диэлектрических характеристиках системы. Эти положения

иллюстрируются рис. 1 и 2.

Кроме того, установлено нами, что результаты измерения сил также зависят от наличия сквозной проводимости между частицами силикагеля. Встряхивая поро-

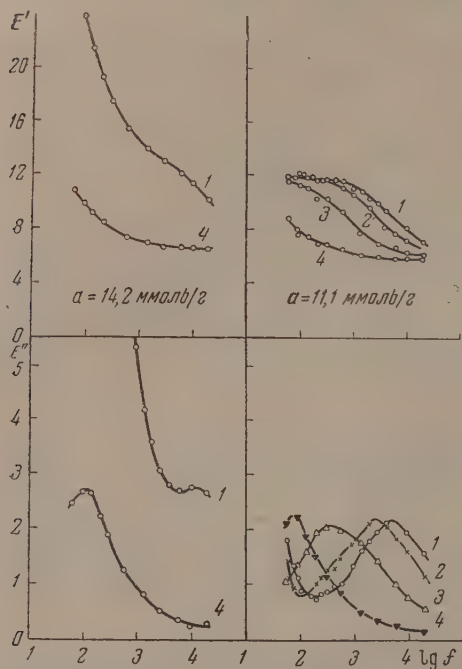


Рис. 1

Рис. 1. 1 — при 2°; 2 — при -10°; 3 — при -30°; 4 — при -50°

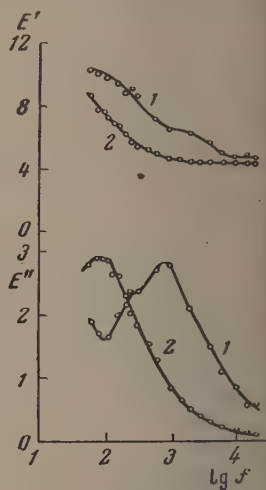


Рис. 2

Рис. 2. 1 — Слабо отмытый силикагель при 2° и $a = 5,7$ ммоль/г; 2 — хорошо отмытый силикагель при 2° и $a = 5,8$ ммоль/г

шок силикагеля, можно сильно ослабить восходящие ветви, наблюдаемые для величины E'' , и сделать более заметными релаксационные максимумы.

Предполагалось [10, 12], что релаксационные максимумы наблюдаемой величины E'' непосредственно соответствуют релаксационным максимумам адсорбированного вещества (воды). При этом совершенно не учитывали того, что силикагель, адсорбировавший воду, является неоднородным диэлектриком. Первый тип неоднородности заключается в том, что система состоит из частиц с различными E' , но ничтожно малыми E'' . Диэлектрическая проницаемость такой системы может рассчитываться по аддитивным функциям типа тех, которые были предложены Лихтенкером [23], Винером [24], Бруггеманом [25], В. Оделевским [26] и др. Силикагель, адсорбировавший воду, может обладать неоднородностью этого типа при достаточно высоких частотах (больше 20—50 кГц), при малых адсорбциях и при низких температурах, т. е. тогда, когда общая проводимость (включая и диэлектрические потери) играет второстепенную роль или мала.

Второй тип неоднородности заключается в том, что система состоит из частиц с различными E' и E'' , причем E'' достаточно велика. Известно, что такая система обнаруживает релаксационные максимумы E'' и E''/E' , и падение E' с возрастанием частоты, даже в том случае, когда компоненты E' и E'' не имеют дисперсии [27]. Такая гетерогенность характеризуется временем релаксации. Хотя в настоящее время не имеется общего расчета таких систем, но качественная интерпретация экспериментальных результатов может быть сделана на основе соотношений, найденных для относительно простых систем этого типа. Например, для системы шариков, диспергированных в однородной среде, Релей в свое время релаксации системы дал формулу:

$$\tau = \frac{2E'_1 + E'_2}{4\pi(2\sigma_1 + 2\sigma_2)},$$

где E'_1 и σ_1 — диэлектрическая проницаемость и проводимость шариков, E'_2 и σ_2 — соответствующие величины для окружающей шарик среды. Вычисления для времени релаксации для другой структуры отличаются постоянными коэффициентами.

Из этого следует, что увеличение электропроводности компонента уменьшает время релаксации, т. е. наблюдаемый максимум величины E' смещается в сторону более высоких частот. Силикагель, адсорбировавший воду, обладает неоднородностью второго типа преимущественно в области низких частот, высоких температур и больших величин адсорбции.

Характерной особенностью неоднородности второго типа является значительное возрастание измеряемой величины E' неоднородного диэлектрика с уменьшением частоты [27]. Тогда очевидно, что наблюдаемые на силикагелях, адсорбировавших воду, релаксационные максимумы E'' и перепады E' не могут быть с полной определенностью приписаны адсорбированному веществу, так как неоднородность второго типа также может выступать как причина подобных явлений.

Наличие такой неоднородности, при определенных условиях, может существенно влиять и на форму зависимости наблюдаемой E' от величины адсорбции (на форму диэлектрической изотермы).

В цитированных выше работах [1, 3, 6, 10] была установлена прямая линейная форма диэлектрической изотермы с более или менее отчетливо выраженным изломом в ту или другую сторону.

На одной серии измерений нам удалось показать, как постепенно стабилизируется форма диэлектрической изотермы по мере изменения частоты и температуры (рис. 3). В области низких частот, где измеряемая диэлектрическая проницаемость зависит и от сквозной или локальной проводимости системы и имеет тенденцию к сильному возрастанию, диэлектрические изотермы, как видно из рис. 3, обнаруживают резкие изломы в тех местах, где при данной частоте, величине адсорбции и температуре возникает заметная сквозная или локальная проводимость. И действительно в точках излома мы наблюдали резкое увеличение величины E'' , которая пропорциональна проводимости. При достаточно высокой частоте реактив-

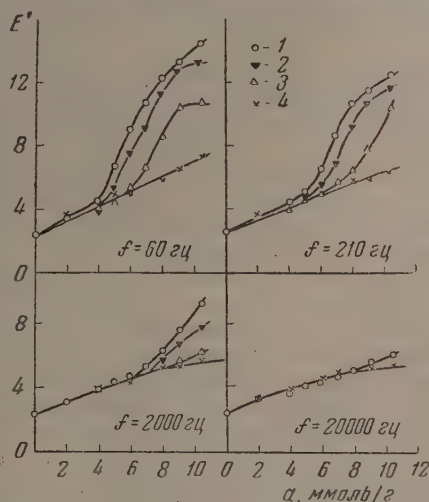


Рис. 3. 1 — при 2° ; 2 — при -10° ; 3 — при -30° ; 4 — при -50° .

ная проводимость гетерогенной системы начинает преобладать над активной проводимостью, и измеряемая диэлектрическая проницаемость оказывается слабо зависящей от сквозной или локальной проводимости, диэлектрическая изотерма стабилизируется. Таким образом диэлектрическая изотерма, снятая при частотах больше 20 000—50,000 гц , может

Таблица 1

Температура	От +30° до -50°	-195°
Силикагель в исходном состоянии	7,5	4,2
Адсорбированная вода в первом монослое	80—95	—
Адсорбированная вода сверху монослоя	50—60	2,5—3

начиная с температуры -80° , видно значительное уменьшение диэлектрической проницаемости. Пользуясь формулой Бруггемана для зернистой матричной смеси и принимая эффективную плотность адсорбированной воды, мало отличной от плотности в конденсированном состоянии, мы рассчитали диэлектрическую проницаемость для первого и последующих адсорбционных слоев при разных температурах.

Результаты представлены в табл. 1.

При вычислении предполагалось, что появление второго и следующих слоев не изменяет диэлектрической проницаемости в первом слое. Для оценки этого метода расчета была произведена обработка результатов, полученных для кварцевого порошка в смеси с воздухом и в смеси с водой. При этом использовались измерения при частотах более 20 000 гц . Залитый водой порошок замораживался. Так как объем адсорбированной воды в этом случае ничтожен, то диэлектрические свойства матричной среды (льда) заранее известны. Табл. 2 показывает достаточно удовлетворительное согласие между вычисленными и измеренными величинами. Из табл. 1 видно, что диэлектрическая проницаемость адсорбированной

рассчитываться с учетом только неоднородности первого типа, для чего предложены достаточно надежные методы [25].

На рис. 4 представлены стабилизированные диэлектрические изотермы для температур от $+30^\circ$ до -195° для силикагеля С-200-1 при адсорбции воды.

Из рисунка следует, что в интервале температур от $+30^\circ$ до -50° температурные изменения стабильных изотерм весьма малы и только

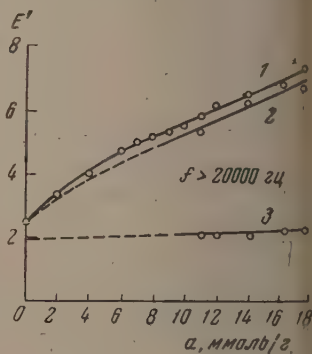


Рис. 4. 1 — от -50° до 30° ; 2 — при -80° ; 3 — при -195°

Таблица 2

Кварцевый порошок и воздух					
Вещество и температура	ϵ_1	ϵ_2	δ_1	E измерен. eV	E вычисл. eV
Кварц	4,2	1	0,494	2,3	2,3
Кварцевый порошок, залитый водой и замороженный					
Лед -2°	4,2	4,7	0,494	4,5	4,5
» -10°	4,2	4,0	0,494	3,4	4,1
» -30°	4,2	3,2	0,494	3,0	3,6
» -50°	4,2	2,6	0,494	2,5	3,4

воды значительно превосходит диэлектрическую проницаемость льда при тех же температурах и частотах. Некоторое понижение вычисленной диэлектрической проницаемости во втором и последующих слоях, вероятно, объясняется тем, что при образовании второго слоя подвижность диполей в первом слое в действительности уменьшается, а между тем при вычислениях мы предполагали диэлектрическую проницаемость первого слоя неизменной.

Известно, что после релаксационного максимума величины E'' в области более высоких частот величина E' приближается к оптическому значению. Тот факт, что диэлектрическая проницаемость адсорбированной воды вплоть до температуры -50° остается достаточно высокой, говорит о том, что в области частот меньше 20 000 гц , где нормальный лед имеет релаксационные максимумы, адсорбированная вода максимумов, характерных для льда, не имеет.

Наблюдаемые же нами и другими исследователями релаксационные максимумы E'' и аномально высокие значения E' в области звуковых частот, видимо, связаны с неоднородностью второго типа, которой несомненно обладают такие системы. Изучая силикагель С-200-1 в широком диапазоне частот, мы нашли начало релаксационной области при частотах порядка десятков и сотен мегагерц. Однако изучение этой области нами еще не завершено. Можно думать, что адсорбированная вода характеризуется некоторой структурой, постоянной в пределах температур $+30^\circ$, -50° . Эта структура обеспечивает достаточную подвижность диполей, что объясняет высокую диэлектрическую проницаемость. При понижении температуры ниже -50° происходит падение диэлектрической проницаемости до оптического значения. Однако релаксационных максимумов величины E'' при этом не обнаруживалось. Обращает на себя внимание высокая диэлектрическая проницаемость сухого силикагеля (табл. 1). Только при весьма низкой температуре сухой силикагель имеет диэлектрическую проницаемость, близкую к кварцу. Так как наш силикагель обрабатывается при температуре, обеспечивающей наибольшее число гидроксильных групп, то становятся понятными отмеченные нами сравнительно высокие значения диэлектрической проницаемости силикагеля в исходном состоянии, при достаточно высоких температурах.

Автор выражает руководителю лаборатории сорбционных процессов ФХ АН СССР М. М. Дубину и коллективу лаборатории глубокую благодарность за советы и помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Измерялась комплексная диэлектрическая проницаемость силикагеля С-200-1, адсорбировавшего воду в диапазоне частот 60—2000 гц более, при изменении температуры от 30° до -195° .
2. Указаны условия влияния двух типов неоднородности в силикагеле, адсорбировавшем воду, на форму диэлектрической изотермы.
3. Для стабильной изотермы найдено, что в интервале $+30^\circ$, -50° диэлектрическая проницаемость адсорбированной воды в первом монослое существенно не меняется.
4. При дальнейшей адсорбции наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости в адсорбированной фазе.
5. Проведены контрольные измерения на кварцевом порошке в матрице из льда.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Жиленков, И. Р. Перский, Л. И. Федотова, Колл. журн., 3, 537, 1937.
 2. И. В. Жиленков, Колл. журн., 4, 473, 1938.
 3. Л. Н. Курбатов, ДАН, 63, 557, 1948.
 4. Л. Н. Курбатов, Журн. физ. химии, 24, 899, 1950.
 5. K. Kamiyoshi, Sei. Reports Res. Inst. Tohoku, Univ., A3, 513, 1951.
 6. R. McIntosh, E. Rideal, J. Snelgrove, Proc. Roy. Soc., A208, 292, 1951.
 7. J. Snelgrove, H. Greenspan, R. McIntosh, Can. Journ. Chem., 31, 72, 1953.
 8. J. Snelgrove, R. McIntosh, Can. Journ. Chem., 31, 84, 1954.
 9. Л. Курбатов, Журн. физ. химии, 28, 287, 1954.
 10. S. Kurosaki, Journ. Phys. Chem. 58, 320, 1954.
 11. W. Heukelom, van Reijen, Journ. chim. phys. et phys. chim. biol., 51, 632, 1954.
 12. Muir, Trans. Farad Soc., 50, 249, 1954.
 13. E. Channen, R. McIntosh, Can. Journ. Chem., 33, 172, 1955.
 14. M. Waldman, R. McIntosh, Can. Journ. Chem., 33, 268, 1955.
 15. C. Smyth, C. Hitchcock, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 4631, 1932.
 16. G. Collie, J. Hasted, D. Ritson, Proc. Phys. Soc., 60, 145, 1948.
 17. A. Lane, J. Saxton, Proc. Roy. Soc., A213, 400, 1952.
 18. J. Saxton, Proc. Roy. Soc., A213, 475, 1952.
 19. H. Cook, Brit. Journ. Appl. Phys., 3, 249, 1952.
 20. J. Errera, Journ. Phys., 5, 304, 1924.
 21. F. Eder, Ann. d. Phys., 1, 386, 1947.
 22. F. Humbel, F. Jona, P. Scherrer, Helvet. Phys. Acta, 26, 17, 1953.
 23. K. Lichteneker, Phys. Zsi, 10, 1005, 1909; 27, 115, 1926.
 24. O. Wiener, Phys. Zst., 5, 332, 1904, Leipzig Ber., 61, 113, 1909.
 25. D. Bruggeman, Ann. d. Phys., 24, 636, 1935.
 26. В. Оделевский, Журн. техн. физики, 21, 667, 1951.
 27. K. Wagner, Ann. d. Phys., 40, 817, 1913.
-

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ОКИСЛЕННОЙ СТАЛИ

III. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова

На окисленной поверхности стали, погруженной в водный раствор, может происходить наряду с электровосстановлением кислорода, описанным ранее [1, 2], и восстановление окислов железа. Этот процесс является основным при катодном травлении стали в водной щелочи — наиболее совершенном способе точного травления окисленной, в частности, ржавленной стали [3].

Фазовые окисные слои на стали широко распространены. Они более или менее компактны и связаны с поверхностью металла, при окислении которой они возникли (ржавчина, окалина и т. п.). Состав, строение и электрохимические свойства этих слоев сложны и зависят от состава стали, среды, условий образования и «возраста» слоя. Они недостаточно изучены, в особенности в самом сложном случае ржавчины.

Фазовые окисные слои на стали — это в основном фазы системы Fe—O (несколько окислов и их твердых растворов [4,5]). В ржавчине есть также гидратированные окислы и ферроферриты, частично в виде гидрогелей [6–8]. Окислы (и их гидраты) располагаются слоями, часто весьма попутными. Соединения закисного железа медленно окисляются. В ржавчине происходит также дегидратация, а гели кристаллизуются. Все это осложняет электрохимические свойства слоев.

Электровосстановление окислов железа в щелочи изучалось преимущественно на порошковых железных электродах [9–11]. Схематически можно представить идущим в две стадии — восстановление окисного и восстановление закисного железа. Стехиометрия первой стадии еще не вполне ясна [12, 13].

Ввиду недостаточности сведений об электровосстановлении фазовых окисных слоев на поверхности стали мы исследовали потенциалы восстановления этих слоев в 1,5 N КОН. Методика описана ранее [1,2].

Кривые заряжения стали с окисленной поверхностью $\epsilon - Q$ (где Q — количество милликулонов прошедшего электричества на 1 см^2 при $I_D = \text{const}$) имеют отчетливую «окисную» задержку (участок B) при $-0,84 \div -0,94$ В (в настоящей статье потенциалы даются относительно нормально-водородного электрода) рис. 1 этой статьи и рис. 1,4 [1]. О ржавчине см. [14–16]. Для стали свежетравленной никакой задержки в этом интервале потенциалов нет.

Электровосстановление окисного железа может определять потенциал поляризуемого электрода лишь при определенных условиях. Величина плотности поляризующего тока (I_D) должна лежать для этого в известном интервале значений, зависящем от природы слоя и от аэрации электрода (рис. 2 этой статьи, рис. 1, 4 [1]; для ржавчины [14–16]). При меньших значениях I_D восстанавливается только кислород при более положительном потенциале электрода (кривая 1 рис. 2 этой статьи, кривые 2, 4, 6 рис. 1, 4 [1]). При больших значениях I_D окисная задержка на кривой $\epsilon - Q$ не наблюдается вследствие относительно малой скорости процесса. Кривая быстро уходит в водородную область (кривая 5 рис. 1 [1]).

Для окисных слоев разного происхождения, но на одной и той же стали, наблюдаемые значения потенциала задержки — потенциала восстановления окисного железа на стали, близки, но не одинаковы (рис. этой статьи). Для ржавчины — это $-0,84 \div -0,86$ В; для низкотемпературной окалины — $0,85 \div -0,88$ В; для технологической окалины — $-0,88$

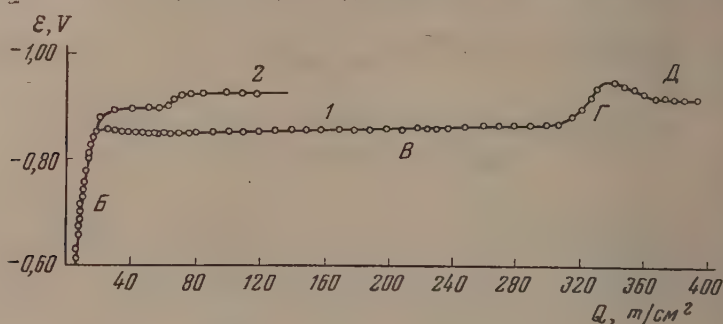


Рис. 1. Окисная задержка кривой заряжения окисленной стали $\varepsilon - Q$. Электролит $1,5 N KOH$, насыщенный воздухом, неперемешиваемый; 25° ; $I_D = 0,017 \text{ mA/cm}^2$. 1 — сталь, покрытая низкотемпературной окалиной; 2 — сталь, покрытая технологической окалиной

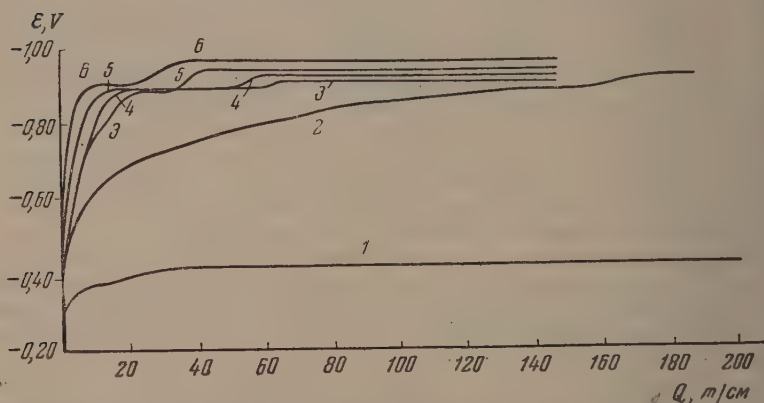


Рис. 2. Влияние плотности поляризующего тока на ходе кривых заряжения ($\varepsilon - Q$) стали, покрытой технологической окалиной. Электролит $1,5 N KOH$, насыщенный воздухом, неперемешиваемый; 25° ; $I - I_D = 0,010$; 2 — $0,015$; 3 — $0,017$; 4 — $0,019$; 5 — $0,030$; 6 — $0,175 \text{ mA/cm}^2$

— $0,90$ В; для слоя, полученного щелочным оксидированием стали, $-0,90 \div -0,94$ В (последняя величина из кривых $\varepsilon - \lg I_D$).

Количество электричества, затраченного на восстановление окисного железа, определяющее длину окисной задержки (участка B) по оси Q при одинаковой арации электродов, — величина переменная (рис. 3 этой статьи). Количество легковосстановимого окисного железа в поверхностном слое, находящемся в контакте с электролитом, меняется от одного образца к другому образцу той же стали с таким же слоем. Электроды готовились из технической стали, и условия окисления не были строго одинаковыми.

Еще сильнее на длину задержки влияло различие между окисными слоями разного происхождения, обладающими к тому же разной величиной истинной поверхности слоя (разная пористость) (рис. 1 этой статьи, рис. 1, 4 [1]). У более рыхлой низкотемпературной окалины и ржавчины

задержка длиннее по оси Q , чем у плотной, блестящей технологической калины.

Чем слабее поляризующий ток, тем длиннее окисная задержка — полное восстановление окисного железа (рис. 2 этой статьи).

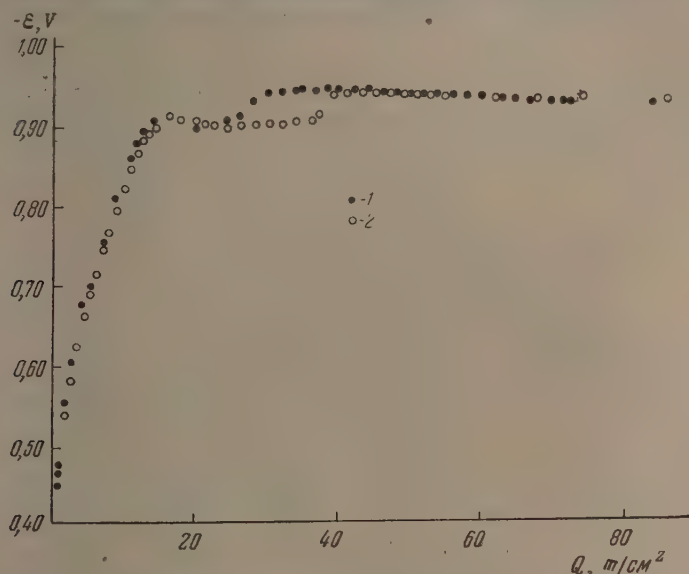


Рис. 3. Окисная задержка кривой заряжения ($\epsilon - Q$) для двух образцов стали, покрытой низкотемпературной окалиной. Электролит 1,5 N KOH, насыщенный воздухом, неперемешиваемый, 25°; $I_D = 0,03 \text{ mA/cm}^2$; 1 — первый образец; 2 — второй образец

Параллельно идущее на этом же электроде восстановление O_2 не только увеличивает значения I_D , при которых наблюдается окисная задержка

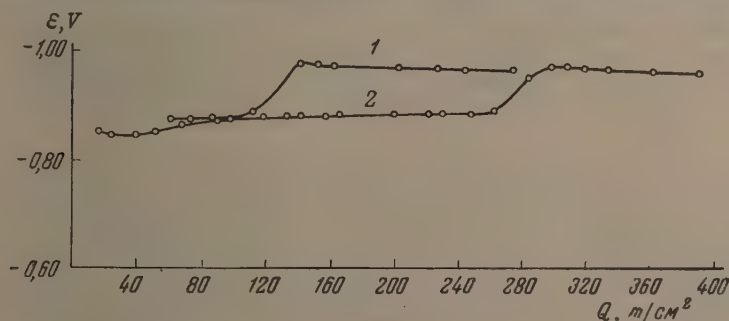


Рис. 4. Влияние аэрации на окисную задержку кривой заряжения ($\epsilon - Q$) стали, покрытой низкотемпературной окалиной. $I_D = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; 25°. Электролит 1,5 N KOH, насыщенный воздухом. 1 — электролит, неперемешиваемый, 2 — электролит, перемешиваемый

рис. 1, 4 [1]), но и растягивает эту задержку по оси Q , делая ее более заметной (рис. 4 этой статьи, для ржавчины см. [14—16]).

В одних случаях потенциал окисной задержки не зависит от времени в широком интервале значений Q (рис. 1 этой статьи), в других — он постепенно разлагается по мере пропускания тока и восстановления

окисного железа поверхностного слоя (рис. 4 этой статьи и, особенно, для ржавчины [14—16]).

После истощения легко восстанавливаемой части окисного железа поверхностного слоя потенциал поляризуемого электрода опять сильно разблагораживается (перегиб $B-\Gamma$) и уходит в водородную область. Снижение эффективности кислородного катода после перегиба $B-\Gamma$, наблюдаемое нами на ржавчине [15, 16], на стали с окалиной не обнаруживается.

Окисную задержку можно наблюдать и на кривых $\epsilon - \lg I_D$. Для одних видов окисных слоев она прекрасно выражена и даже детализована (рис. 5, 6 этой статьи или кривые 1, 2, 5 рис. 5 [1] и кривые 1—3, 5 рис. 6

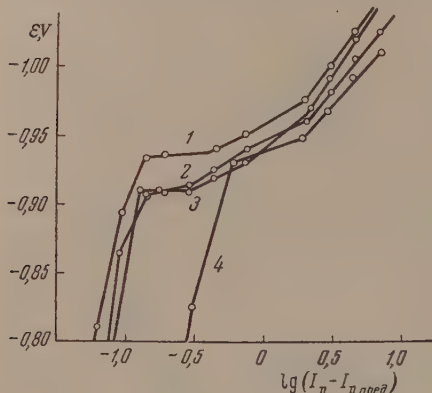


Рис. 5

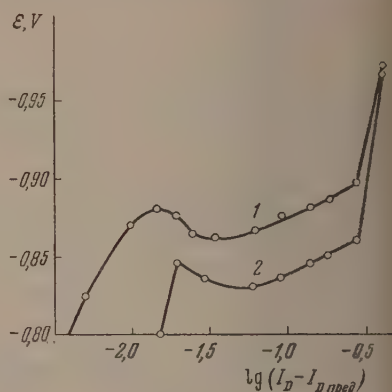


Рис. 6.

Рис. 5. Окисная задержка кривой $\epsilon - \lg(I_D - I_{D \text{ пред } O_2})$ для оксидированной стали. Электролит 1,5 N KOH; 25°. 1 — электролит, обескислороженный водородом, неперемешиваемый; $I_{D \text{ пред } O_2} = 5 \cdot 10^{-3}$; 2 — электролит, насыщенный воздухом, неперемешиваемый, $I_{D \text{ пред } O_2} = 0,01$; 3 — электролит, насыщенный O_2 ($p_{O_2} = 1 \text{ атм}$), неперемешиваемый, $I_{D \text{ пред } O_2} = 0,02$; 4 — электролит, насыщенный воздухом, перемешиваемый, $I_{D \text{ пред } O_2} = 0,15 \text{ мА/см}^2$

Рис. 6. Окисная задержка кривой $\epsilon - \lg(I_D - I_{D \text{ пред } O_2})$ для стали, покрытой низко-температурной окалиной. Электролит 1,5 N KOH; 25°. 1 — электролит, обескислороженный водородом, неперемешиваемый $I_{D \text{ пред } O_2} = 5 \cdot 10^{-3}$, 2 — электролит, насыщенный воздухом, неперемешиваемый, $I_{D \text{ пред } O_2} = 0,01 \text{ мА/см}^2$

[1]). Для других слоев она плохо выражена (рис. 7 этой статьи или кривые 1, 5 рис. 2 [1]). Для ржавчины ее вообще не удалось обнаружить [14, 16]. Для свежетравленной стали она, естественно, отсутствует (рис. 9 [1] или рис. 4 [2]). На рис. 5—7 из величины измеренной I_D вычтено $I_{D \text{ пред } O_2}$ — значение предельного тока восстановления O_2 (см. [2]).

Определенные по задержкам поляризационных кривых обоих типов значения потенциала восстановления окисного железа на стали, покрытой окалиной, совпадают между собой с точностью до 10—20 mV.

Значений потенциала восстановления и длина окисной задержки по оси $\lg I_D$ зависели от аэрации электрода: чем сильнее была аэрация, тем положительнее был наблюдаемый потенциал восстановления при одном и том же значении $I_D - I_{D \text{ пред } O_2}$ (рис. 5, 6 этой статьи или рис. 1—3 [2], или рис. 5, 6 [1]) и тем короче была задержка по оси $\lg I_D$ (рис. 5, 7 этой статьи). При очень сильной аэрации эта задержка исчезала (рис. 1—3 [2] или рис. 5, 6 [1]). Причина этого — относительная медленность восстановления веществ в твердой фазе по сравнению с восстановлением адсорбированного и находящегося в избытке кислорода. Именно поэтому, повидимому, и не была обнаружена окисная задержка на кривых $\epsilon - \lg I_D$

для заржавленной стали. Величина потенциала восстановления окислов железа $-0,84 \div -0,86V$ достигалась в этом случае при значительных величинах I_D (несколько mA на 1 см^2 видимой поверхности), когда медленно дущее восстановление окисного железа слоя не могло заметно повлиять на потенциал электрода. Это было показано в нашей лаборатории в дипломной работе А. Э. Чепурняк.

Форма окисной задержки кривой $\epsilon - \lg I_D$ своеобразна и отлична для разных окисных слоев на одной и той же стали (рис. 5—7). Для оксидированной стали почти горизонтальный участок переходит при росте I_D в наклонную прямую с коэффициентом наклона, равным $0,05-0,06\text{ V}$, почти не зависящим от степени аэрации. Затем следует разблагораживание потенциала, аналогичное перегибу $B-\Gamma$ кривой $\epsilon - Q$ (рис. 1). Для стали, покрытой низкотемпературной окалиной, для окисной задержки поляризационных кривых обоих типов характерен начальный «пик» высотой до 20 mV , лучше заметный в более чистых условиях обескислороживания (рис. 6 этой статьи, рис. 4 [1]). Коэффициент наклона поднимающегося положительного участка равен $0,04 \div 0,05\text{ V}$ (рис. 6), т. е. очень близок к аналогичной величине для оксидированной стали и также не зависит от аэрации. Для стали, покрытой технологической окалиной, окисная задержка менее ясна (рис. 7); коэффициент равен $0,03 \div 0,05\text{ V}$.

По длине окисной задержки по оси $\lg I_D$ можно приближенно вычислить количество электричества Q' , затраченное на восстановление окисного железа при потенциалах окисной задержки. В ряду — оксидированная сталь, сталь с низкотемпературной и с технологической окалиной — Q' равно, соответственно, $220-450$, $95-110$ и $15-25\text{ кулонов/см}^2$, что отвечает $0,3$; $0,06$ и $0,01\text{ мг/см}^2\text{ Fe}^{+++}$, восстановленного до Fe^{++} . Очевидно, электровосстанавливается при этих условиях лишь небольшая часть окисного железа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Воспроизводимые окисные задержки поляризационных кривых обоих типов позволяют определить средние значения эффективных потенциалов восстановления окисного железа на стали для фазовых слоев разного происхождения.

Одновременно идущее восстановление кислорода облагораживает потенциал электрода, на котором происходит восстановление окисного железа, как и потенциал окисленной стали в отсутствие внешнего тока, но значительно слабее. При переходе от электролита обескислороженного к насыщенному воздухом или кислородом потенциал окисной задержки растет лишь на $20-35\text{ mV}$ (рис. 5, 6). Для стали с технологической окалиной картина не ясна.

Поэтому более надежны значения потенциалов восстановления, измеренные при обескислороживании. Для стали с низкотемпературной окалиной это $-0,86\text{ V}$ (по наимизшей точке задержки при $I_D - I_D \text{ пред } O_2 = -0,04\text{ mA/см}^2$). Для оксидированной стали значение потенциала, определенное по горизонтальному участку, равно $-0,93\text{ V}$ (при $0,1-0,3\text{ mA/}$

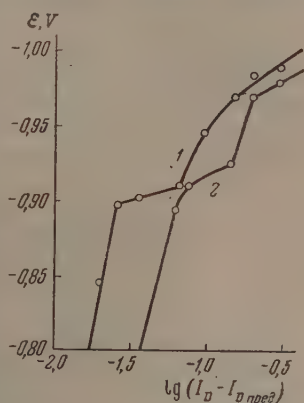


Рис. 7. Окисная задержка кривой $\epsilon - \lg(I_D - I_D \text{ пред } O_2)$ для стали, покрытой технологической окалиной. 1 — электродит, обескислороженный водородом, неперемешиваемый, $I_D \text{ пред } O_2 = 5 \cdot 10^{-3}$; 2 — электродит, насыщенный воздухом, неперемешиваемый, $I_D \text{ пред } O_2 = 0,01\text{ mA/см}^2$

см^2); для стали с технологической окалиной грубо приближенно равно — $0,90\text{V}$ (при $0,03 \text{ mA}/\text{см}^2$); для стали заржавленной равно — $0,82\text{V}$ (по $\epsilon-Q$ кривым). Из литературы известно, что потенциал окисной задержки анодно окисленного порошкового железного электрода в $2,4N \text{ KOH}$ равен $-0,84 \div -0,88 \text{ V}$ [10], а электрода гладкого в $2N \text{ NaOH}$ около $-0,86 \text{ V}$ [12].

Исходя из полученных значений эффективных потенциалов, можно попытаться определить приближенно величины перенапряжения восстановления окисного железа фазовых слоев на стали (η).

Как указано выше, стехиометрия этого процесса окончательно не выяснена. По Б. Н. Кабанову это будет



[12]. Возможно восстановление составной части окисных слоев — магнетита



По Ферстеру окисное железо электрода восстанавливается сразу до металлического [10]. Последнее, впрочем, мало вероятно [12]. Согласно Пурбэ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ неустойчиво по отношению к Fe_3O_4 [17], а по Лэтимеру, наоборот, « Fe_3O_4 не встречается в равновесных системах в водных растворах» [18].

Не имея достаточных оснований для выбора между процессами (I) и (II), определим величину η для обоих вариантов. $\epsilon_{\text{PI}}^0 = -0,56\text{V}$ при $\text{pH} = 14$ [18]. Для случая $1,5 N \text{ KOH}$ $\epsilon_{\text{PI}} = -0,57 \text{ V}$; $\epsilon_{\text{PII}}^0 = -0,315\text{V}$ при $\text{pH} = 7$ [9]. Для случая $1,5 N \text{ KOH}$ $\epsilon_{\text{PII}} = -0,74 \text{ V}$.

Соответствующие этим потенциалам величины перенапряжения восстановления окисного железа составят для стали оксидированной $0,37 \text{ V}$ (I) и $0,20 \text{ V}$ (II); для стали с низкотемпературной окалиной $0,29 \text{ V}$ (I) и $0,12 \text{ V}$ (II); для стали с технологической окалиной около $0,33 \text{ V}$ (I) и $0,16 \text{ V}$ (II) и для стали заржавленной $0,25 \text{ V}$ (I) и $0,08 \text{ V}$ (II).

Указанные значения η можно несколько уточнить для определенных интервалов величины I_D , а именно тех, для которых потенциал окисной задержки линейно зависит от $\lg(I_D - I_{D \text{ пред } \text{O}_2})$. Значения постоянных соответствующего приближенного эмпирического уравнения собраны в таблице. Они получены при помощи кривых типа $\epsilon - \lg I_D$. Величины a' из кривых $\epsilon - Q$, снятых при разных I_D , отличаются от табличных на $10-30 \text{ mV}$, а значения b на $\sim 10 \text{ mV}$.

Если считать, что по химическому составу ближе всего к магнетиту слой, полученный щелочным оксидированием [17—19] (есть и другое мнение [5,22]), то значения постоянных для (II) варианта ближе всего к истине для случая стали оксидированной. В настоящее время у нас в лаборатории О. Я. Мирошниченко исследует восстановление монокристаллов магнетита в щелочи.

Форма окисной задержки кривой $\epsilon - \lg I_D$ сложна. «Пик» объясняется добавочным перенапряжением образования зародышей новой фазы [23] (здесь FeO), отсутствующей только в низкотемпературной окалине [4].

Горизонталь — фазовое превращение окисного железа в закисное. Наклонная прямая — поляризация окисного электрода после истощения наиболее легковосстановимой части окисного железа поверхностного слоя. Природа этой поляризации пока не ясна. Может быть, здесь имеют место нефазовые превращения в твердых растворах окислов железа (изменение содержания «активного кислорода», т. е. кислорода окисных соединений [24]).

Значения $I_D - I_{D \text{ пред } \text{O}_2}$ конца окисной задержки при росте I_D (так сказать, предельный ток восстановления окисного железа на стали) не зависят для данного слоя от аэрации. Они определяются свойствами самого слоя,

ближенные значения постоянных эмпирического уравнения для перенапряжения восстановления окисного железа на стали в ограниченном интервале I_D : $\eta = a' + \lg(I'D - I'D_{\text{пред } O_2}) = a + b \lg(I_D - I_{D_{\text{пред } O_2}})$ в вольтах; I_D в A/cm^2 , $I'D$ в mA/cm^2 . Электролит 1,5 N KOH (8%); 25°. Вариант (I); $Fe(OH)_3 + e \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$; вариант (II): $Fe_3O_4 + H_2O + 2e \rightarrow 3FeO + 2OH^-$

Электролит	Сталь					
	покрытая низкотемпературной окалиной		оксидированная		покрытая технологической окалиной	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
обескислороженный	0,35	0,18	0,39	0,22	0,38	0,21
азрированный	0,31	0,14	0,37	0,20	(0,40)	(0,23)
обескислороженный	0,47—	0,30—	0,54—	0,37—	0,47—	0,30—
	0,50	0,33	0,57	0,40	0,53	0,36
азрированный	0,42—	0,25—	0,52—	0,35—	(0,49)	(0,32)
	0,45	0,28	0,55	0,38	0,55)	0,38)
Интервал I_D	0,04+0,05		0,05—0,06		0,03—0,05	
mA/cm^2	0,04—0,3		0,5—2		$3 \cdot 10^{-2}$ — $7 \cdot 10^{-2}$ *	$6 \cdot 10^{-2}$ — $1,5 \cdot 10^{-1}$ *

* Обескислороженный электролит.

** Азрированный электролит.

первую очередь, его рыхлостью — величиной истинной поверхности электрода. У более рыхлых слоев: низкотемпературной окалины и слоя, полученного щелочным оксидированием, это — $0,4 \div 2 mA/cm^2$, а у более плотной технологической окалины — $0,1 mA/cm^2$.

Изобилие кислорода у электрода «стирает» окисную задержку, но быток на электроде небольших количеств O_2 , наоборот, повидимому, способствует появлению этой задержки. При тщательном обескислорожении некоторых видов окисных слоев на стали окисные задержки на кривых $-Q$ и $\epsilon - \lg I_D$ получаются неясными (см., например, кривую 5 рис. 2 [1]).

Для электровосстановления закисного железа окисных слоев на стали сведений об эффективном потенциале получить этим методом не удалось. Процесс этот шел, вероятно, при потенциалах водородной задержки, определяемых быстро идущим процессом выделения водорода из воды.

Выражаем благодарность Н. М. Шершевер, Е. В. Лифанову и М. Э. Черняк, выполнившим часть описанных опытов.

ВЫВОДЫ

1. Восстановление окисного железа на поверхности окисленной разнородными способами стали вызывает появление воспроизводимых задержек поляризационных кривых.
2. Изучены факторы, влияющие на эти задержки.
3. Определены величины эффективного потенциала этого процесса восстановления окисных слоев различного происхождения и вычислены при некоторых допущениях соответствующие величины перенапряжения.

Днепропетровский металлургический институт

Поступила
25.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

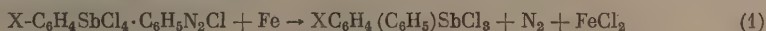
- А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Журн. физ. химии, 28, 1975, 1954.
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Журн. физ. химии, 30, 2294, 1956.
А. С. Афанасьев, Науч. труды Днепропетр. металлург. ин-та, вып. 25, 3, 1951.

4. В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, Металлургия, издат, Свердловск — Москва, 1945.
 5. П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков, Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд-во АН СССР, М., 1953.
 6. C. Carius, E. Schulz, Die Korrosion des Eisens, Korrosion metallischer Werkstoffe; O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing, Bd. I. Hirzel, Leipzig, 1936.
 7. C. Carius, Korrosion u. Metallschutz, 7, 181, 1931.
 8. C. Carius, Zs. allg. anung. Chem., 197, 254, 1931.
 9. O. Faust, Zs. Elektrochem., 13, 161, 1907.
 10. F. Foerster, V. Herold, Zs. Elektrochem., 16, 461, 1910.
 11. С. А. Розенцвейг, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, 1947.
 12. Б. Н. Кабанов и Д. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 955, 1946.
 13. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Barth, Leipzig, 1911.
 14. А. С. Афанасьев, Укр. хим. журнал, 16, 492, 1950.
 15. А. С. Афанасьев, Журн. прикл. химии, 26, 170, 1953.
 16. А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Научн. труды Диспропетметаллург. ин-та, вып. 33, 419, 1955.
 17. M. Pourbaix Mét. et Corrosion, 21, 121, 1946.
 18. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.
 19. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
 20. Г. А. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1944.
 21. И. В. Кротов, Журн. физ. химии, 28, 1327, 1954.
 22. Е. И. Совз, Журн. физ. химии, 6, 747, 1935.
 23. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
 24. П. Д. Луковцев и С. А. Темерин, Труды Совещания по электрохимии, 1950, Изд-во АН СССР, М., 1953.
-

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ТИПА $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-YC_6H_4N_2Cl$ ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА

А. Реутов, А. Г. Марковская и Р. Е. Мардалейшвили

При изучении кинетики разложения порошком железа двойных солей типа $p-XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$

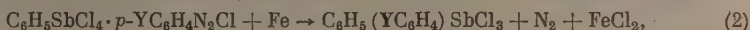


было показано [1], что заместители X увеличивают скорость реакции той же последовательности, в которой возрастают их электронодонорные свойства:



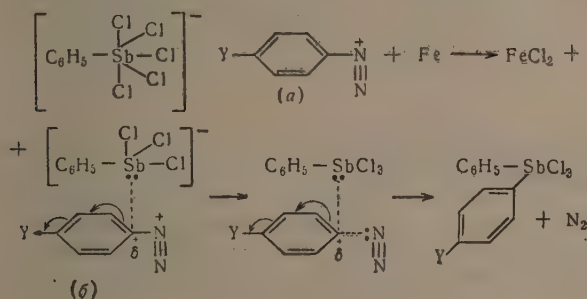
Такая зависимость может быть понята только в том случае, если, в отличие от общепринятой в настоящее время точки зрения, считать реакции этого типа не гомолитическими, а гетеролитическими [1].

Если реакции этого типа действительно гетеролитические, то при разложении двойных солей типа $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-YC_6H_4N_2Cl$ порошком железа



не следует ожидать обратной зависимости скорости реакции от характера заместителя Y (сравнительно с зависимостью от характера X скорости разложения $XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$).

В этом случае скорость разложения должна возрастать с возрастанием электроотрицательных свойств заместителей Y, как это вытекает из рассмотрения схемы гетеролитического разложения двойных солей типа $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-YC_6H_4N_2Cl$ (где Y — электроотрицательный заместитель):



Чем более электроотрицателен Y, тем больше положительный заряд на переносимом атоме, связанном с азотом, в промежуточной соли (б), тем более устойчива эта соль и тем скорее идет реакция.

Цель настоящей работы заключалась в проверке высказанного выше предположения о характере зависимости скорости разложения солей $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-YC_6H_4N_2Cl$ от природы Y.

На рис. 1 * приведены результаты исследования кинетики разложения двойных солей.

* Разложение двойных солей (аналитически чистых) проводилось в среде абсолютного ацетона порошкообразным железом, просеянным через сетку в 100 меш, при аналогичном энергичном перемешивании, которое осуществлялось при помощи специально сконструированной системы магнитного перемешивания. Все опыты проводились в вакууме.

При изменении условий проведения реакции (понижение температуры до 15° и уменьшение концентрации солей вдвое) взаимное расположение кривых 1, 2 и 3 не меняется.

Все три кривые являются результатом наложения кривых первого порядка на автокаталитические, причем реакции (2) являются реакциями первого порядка [1].

Анализ полученных результатов, проведенный аналогично [1], приводит к выводу, что скорость изучаемой реакции (2) уменьшается с возрастанием электронодонорных свойств заместителей: $H < CH_3 < CH_3O$.

Таким образом эксперимент согласуется с предположением о гетеролитическом механизме разложения указанных двойных солей порошком железа.

Если Y-заместители являются заместителями II рода (NO_2 , $COOC_2H_5$), соответствующие двойные соли заметно диссоциирова-

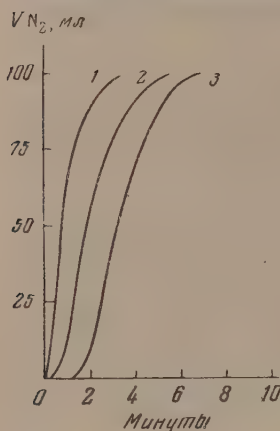


Рис. 1

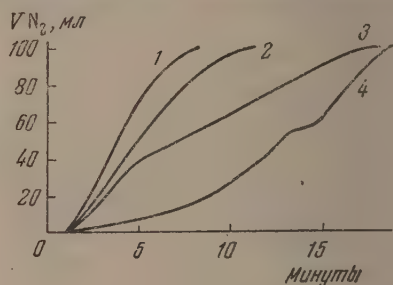


Рис. 2

Рис. 1. Скорость разложения двойных солей: 1 — $C_6H_5SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 30 мл (0,13 моль/л); 2 — $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$ 30 мл (0,13 моль/л); 3 — $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\text{-}CH_3OC_6H_4N_2Cl$ 30 мл (0,13 моль/л); 20° (16° , 770,6 мм)

Рис. 2. Скорость разложения четырех двойных солей: 1 — $C_6H_5SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 60 мл (0,067 моль/л); 15° (19° , 740,5 мм); 2 — $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$ 60 мл (0,067 моль/л) (15° (20° , 738 мм); 3 — $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\text{-}C_2H_5OOC_6H_4N_2Cl$, 60 мл (0,067 моль/л) (15° (18° , 744,5 мм); 4 — $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl$, 60 мл (0,067 моль/л); 15° (17° , 727 мм)

ны в ацетоновом растворе. При действии на них порошка железа протекают две реакции — разложение двойной соли и разложение свободного хлористого арильдиазония.

Результаты проделанных опытов по разложению двойных солей приведены на рис. 2; 3, а; 4, а; 5, а, а обработанные методом графического дифференцирования кривые с целью получения зависимости скорости реакции от глубины превращения даны на рис. 3, б; 4, б и 5, б.

Все полученные нами кривые (рис. 3, а; 4, а; 5, а) имеют автокаталитический характер. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что кривые рис. 4, а (1, 2 и 3) составлены из двух S-образных кривых: нижняя соответствует более медленной реакции, верхняя — более быстрой. Наиболее отчетливо это видно на кривой 4 рис. 2, где вторая автокаталитическая ветвь начинается примерно с 58% превращения. Аналогичное, хотя

дильсь в стандартных условиях. Скорость выделения азота регистрировалась самопишущим газометром системы Патрикеева. Сокращенная запись условий опытов следующая: 30 мл 0,13 моль/л, 20° (16° , 770,5 мм); это означает, что разложение 30 мл раствора двойной соли с начальной концентрацией 0,13 моль/л при 20° Азот измерялся при 16° и 770,5 мм. Во всех опытах железо бралось в избытке (на 1 моль двойной соли — 2 атома железа). В предыдущей статье [1] вместо ошибочно указанных концентраций солей ($6 \cdot 10^{-6}$) следует читать $6,6 \cdot 10^{-2}$.

более ярко выраженное, явление автокатализа имеет место и в случае (рис. 5, а).

Рис. 3, б; 4, б и 5, б, на которых представлены производные кривых, подтверждают эти выводы. Действительно, все кривые скорости, за исклю-

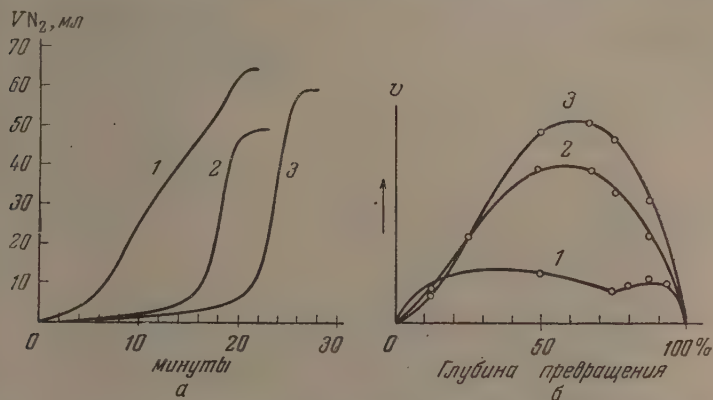


Рис. 3. а — скорость разложения двойной соли $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-O_2NC_6H_4N_2Cl$: 1—30 мл (0,083 моль/л); 21° (17,5°, 743,5 мм) + добавка 0,0007 М $(C_6H_5)_2SbCl_3$; 2—30 мл (0,66 моль/л); 25° (17°, 765,5 мм); 3—30 мл (0,083 моль/л); 21° (17°, 765,5 мм); б — те же кривые, обработанные методом графического дифференцирования

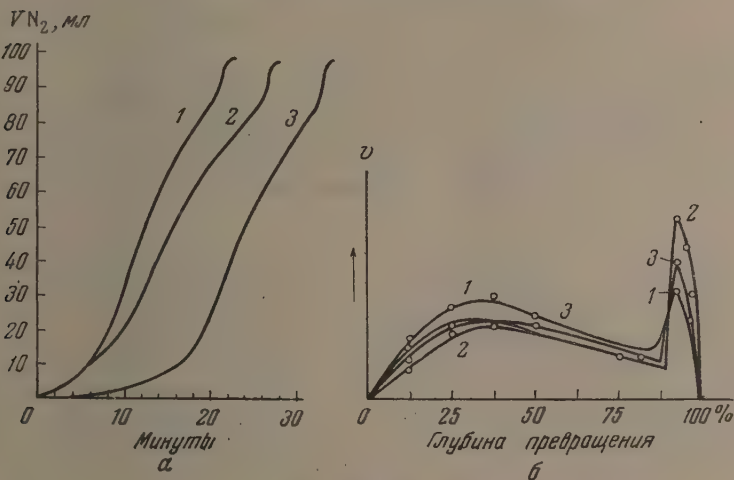


Рис. 4. а — скорость разложения двойной соли $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-O_2NC_6H_4N_2Cl$: 1—30 мл (0,13 моль/л); 15° (17°, 743,5 мм) + добавка 0,0007 М $(C_6H_5)_2SbCl_3$; 2—20 мл (0,2 моль/л); 15° (17,5°, 743,5 мм); 3—30 мл (0,13 моль/л); 15° (19°, 766,5 мм); б — те же кривые, обработанные методом графического дифференцирования

ним 2 и 3 рис. 3, б, имеют два максимума, которые должны соответствовать двум различным реакциям. Подтверждение этого можно получить и сопоставлении кривых 1 и 3 рис. 3, б.

Как установлено ранее [1], добавка конечных продуктов — Ar_2SbI_3 много увеличивает (но никогда не уменьшает) и частично или полностью сдвигает максимум реакции к началу координат. В случае же кривой 1,

рис. 3, б добавка $(C_6H_5)_2SbCl_3$ приводит к появлению двух максимумов, причем как один, так и другой значительно меньше максимума кривой 1. Из этого следует, что $(C_6H_5)_2SbCl_3$ не ускоряет реакции, ход которой выражается кривой 3, а подавляет ее, в результате чего становится заметной другая, конкурирующая, реакция. Этой реакцией, повидимому, является разложение исходной двойной соли $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-O_2NC_6H_4N_2Cl$, которое должно ускоряться добавкой $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (см. [1]).

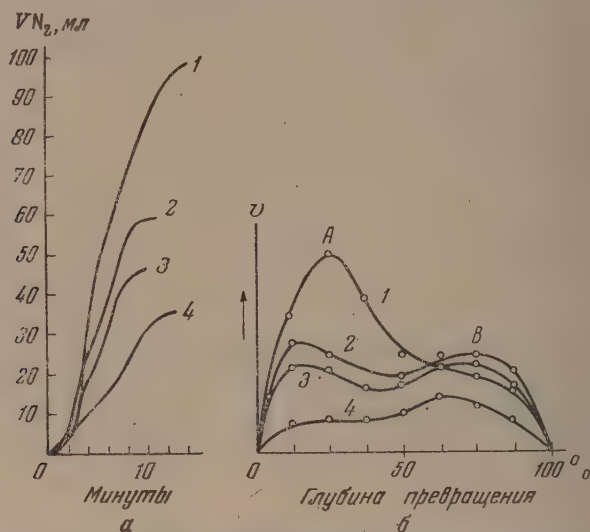


Рис. 5. а — скорость разложения двойной соли $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-C_2H_5OOC C_6H_4N_2Cl$: 1—30 мл (0,13 моль/л); 15° (175°, 770 мм); 2—30 мл (0,083 моль/л); 21° (17,5°, 766,5 мм); 3—30 мл (0,066 моль/л); 15° (17°, 768 мм); 4—45 мл (0,083 моль/л); 30° (17°, 768 мм); б — те же кривые, обработанные методом графического дифференцирования

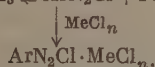
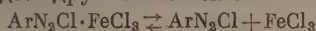
Таким образом мы приходим к выводу, что кривая 3 рис. 3, б выражает ход разложения не двойной соли, $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-O_2NC_6H_4N_2Cl$, а какого-то другого азотсодержащего вещества*.

Этим веществом, повидимому, является свободный хлористый арилдиазоний, образующийся в результате диссоциации двойной соли.

Предположение о возможности диссоциации двойных диазониевых солей в органических растворителях с образованием свободных хлоридов арилдиазониев высказывалось и ранее. Так, одним из нас [2] высказывалось предположение о возможной промежуточной диссоциации двойных

* Поведение двойных солей $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-O_2NC_6H_4N_2Cl$ и $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-C_2H_5OOC C_6H_4N_2Cl$ при разложении порошком железа резко отличается от поведения двойных солей $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-YC_6H_4N_2Cl$, где Y — водород или заместитель I рода. Так при обстоятельном исследовании разложения двойных солей $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-CH_3C_6H_4N_2Cl$ и $C_6H_5SbCl_4 \cdot p-CH_3OC_6H_4N_2Cl$ в различных условиях оказалось, что ни одна из кривых не составлена из двух автокаталитических кривых. Все кривые представляют собой автокаталитические кривые с большим или меньшим наложением кривых первого порядка. Кривые скорости по глубине превращения обладают только одним максимумом. Ни изменение концентрации, ни повышение температуры не приводит к образованию второго максимума. Увеличение концентрации дает лишь увеличение общей скорости реакции и увеличение максимума кривой, а повышение температуры увеличивает общую скорость реакции и сдвигает максимум кривой к началу координат, увеличивая долю реакции первого порядка.

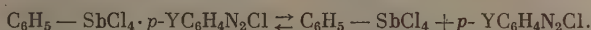
азониевых солей хлорного железа при получении из них двойных диазониевых солей хлоридов других металлов:



видимому, особенно легко происходит диссоциация таких двойных солей, которые содержат в бензольном кольце заместители II рода. Так, например, твердый хлористый пара-нитрофенилдиазоний может быть легко получен с хорошим выходом из ацетонового раствора двойной диазониевой соли хлорного железа высаживанием эфиром в присутствии этерового раствора HCl [3].

Оказалось, что так же может быть получен свободный хлористый пара-нитрофенилдиазоний и из двойной соли $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Двойных солей этого типа, содержащих вместо нитрогруппы водород и заместители I рода, свободный хлорид арилдиазония таким путем не разлагается.

Эти факты, в совокупности с вышеизложенными кинетическими результатами, заставляют предположить, что двойные диазониевые соли четыреххлористой фенилсурьмы заметно диссоциированы в ацетоновом растворе, и в радикале диазониевой части двойной соли имеется заместитель I рода:



Естественно, что в случае $\text{Y} = \text{NO}_2$ диссоциация будет наиболее сильной (среди изученных нами случаев), так как нитрогруппа — сильный ориентант II рода. При действии порошка железа должны одновременно протекать две реакции: гетеролитическое разложение двойной соли и гомолитическое разложение свободного арилдиазонийхлорида.

Рассмотрим теперь кривые разложения солей $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ где Y — заместители II рода) с учетом диссоциации последних.

При сравнении кривых 2 и 3 рис. 4, б, снятых при одинаковой температуре (15°C), видно, что с возрастанием концентрации соли величина максимальной скорости первой реакции уменьшается, а второй — возрастает. Этот факт свидетельствует о том, что с увеличением концентрации при той и той же температуре (т. е. с уменьшением диссоциации двойной соли) доля реакции разложения хлорида диазония $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ уменьшается, и все большую роль играет реакция разложения двойной соли. То, что первый максимум соответствует разложению двойной соли, видно из сравнения кривых 1 и 3 рис. 4, б. Добавка $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3$, катализирующая разложение двойной соли, приводит к увеличению первого максимума и к уменьшению второго. Из этого следует, что первый максимум соответствует реакции разложения двойной соли $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Разбавление реакционной смеси и повышение температуры (в случае кривых 2 и 3 рис. 3, б) приводит к значительному увеличению диссоциации двойной соли, и в этом случае получается кривая разложения свободного хлористого арилдиазония порошком железа.

Анализ кривых разложения двойной соли $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ на рис. 5, б приводит к аналогичным выводам.

Уменьшение концентрации наполовину при одной и той же температуре приводит к уменьшению максимума (А) скорости реакции разложения двойной соли (вследствие увеличения диссоциации) (рис. 5, б, кривые 1 и 3). Дальнейшее разбавление и повышение температуры до 30° (наиболее благоприятные условия для диссоциации) практически сводят на-нет первый максимум (рис. 5, б, кривая 4). Доминирующей реакцией в этих условиях является разложение хлорида арилдиазония с максимумом скорости в точке (В).

Сравнение кривых разложения двойных солей $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (рис. 3, б и 4, б) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (рис. 5, б)

показывает, что вторая соль, у которой Y — менее электроотрицательный заместитель, чем NO_2 , диссоциирована при одинаковых условиях в меньшей степени.

Следует отметить, что после изучения кинетики разложения солей $\text{ArSbCl}_4 \cdot p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (где Y — ориентанты II рода) можно дать объяснение непонятному ранее факту, который заключается в том, что разложение порошком железа в ацетоне двойных солей $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$, в отличие от широкого круга других солей такого типа, не приводит к образованию новой связи C—Sb (а, следовательно, не приводит к образованию соединений типа $\text{Ar}(\text{YC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_3$ [4]). Так как вышеупомянутые двойные соли в значительной степени диссоциированы, то при действии порошка железа, по видимому, главным образом, идет побочная реакция разложения хлористого арилдиазония.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика разложения двойных диазониевых солей типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SbCl}_4 \cdot p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ порошком железа в ацетоне.

2. Показано, что скорость изученной реакции уменьшается с возрастанием электронодонорных свойств заместителей Y. Найденная зависимость согласуется с высказанным ранее предположением о гетеролитическом механизме реакций этого типа.

3. Найдено, что двойные диазониевые соли $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SbCl}_4 \cdot p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ у которых Y — заместитель II рода (NO_2 , COOC_2H_5), заметно диссоциированы при комнатных температурах в ацетоновом растворе; при действии на них порошка железа протекают две реакции: разложение двойной соли и разложение свободного хлористого арилдиазония.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
28.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, А. Г. Марковская и Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, 104, 253, 1955.
2. О. А. Реутов, ДАН, 87, 73, 1952.
3. А. Г. Марковская, Синтез смешанных сурьмяноорганических соединений через диазосоединения, Диссертация, МГУ, М., 1955.
4. О. А. Реутов, А. Г. Марковская, ДАН, 99, 543, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОСТЫХ ГАЗОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ПРИ ПОМОЩИ ЭМИССИОННОГО МИКРОСКОПА-ПРОЕКТОРА *

С. З. Рогинский и И. И. Третьяков

Наши сведения о тонком строении вещества и механизме химических превращений основаны на изучении явлений, протекающих одновременно с участием большого числа атомов и молекул. Сопоставляя результаты, полученные различными методами, исследователь делает косвенные выводы о размере и форме отдельных частиц и об их поведении в различных процессах. Однако при этом всегда остается некоторая неудовлетворенность из-за невозможности прямого наблюдения за отдельными частицами молекулярных размеров. В последнее время появился ряд попыток преодоления этого затруднения при помощи эмиссионных электронных микроскопов.

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭМИССИОННОГО МИКРОСКОПА-ПРОЕКТОРА

Принцип эмиссионной микроскопии чрезвычайно прост: твердое тело небольших размеров заставляют испускать электроны в направлении, перпендикулярном к его поверхности. При наличии на ней зон и участков с разной эмиссионной способностью в общем сферическом потоке появляются расходящиеся пучки разной интенсивности. Падавая на поверхность экрана, покрытую люминофором, эти пучки вызывают появление увеличенного изображения объекта, испускающего электроны.

При прочих равных условиях увеличение растет с удалением экрана от испускающего объекта и с уменьшением размеров последнего. Осуществляемое таким путем метрическое увеличение g в первом приближении равно отношению удвоенного расстояния L от объекта до экрана к поперечнику испускающего острия:

$$g = 2L/d. \quad (1)$$

При помощи дополнительного фотографического увеличения g можно было бы довести любых размеров. Однако это увеличение иллюзорно, так как физические факторы ставят принципиальный предел разрешающей способности метода.

Этот предел получается в результате наложения ряда факторов — волновой дифракции, теплового рассеяния, отклонений траекторий электронов от строгой нормальности к поверхности и т. д. Разрешающая способность электронных проекторов данным некоторыми авторами достигает $2-3 \text{ \AA}$ [1]. Однако при этих расчетах делается предположение о противоречащих одно другому допущениях (использование относительно высоких напряжений до 20 kV , и острый диаметр около 30 \AA). Согласно более строгим оценкам она составляет около 15 \AA [2].

Прибор и схема

Основной рабочей частью нашей установки был самодельный стеклянный проектор. Вначале он изготовлялся из круглодонной колбы молибденового стекла, позже — из заводских незавершенных кинескопов **. На рис. 1 видно расположение эмиттирующего электроны вольфрамового острия, приваренного к проволочной вольфрамовой петле, виллемитового (PbSiO_3) экрана и анода. В кружке снизу в увеличенном виде схематически показан катод.

Для исследования адсорбированных газов при больших увеличениях необходимо тренировать вольфрам при очень высоком начальном разряде. Последнее достигалось при помощи ионизационного манометра.

* Доложено на заседании ОХН АН СССР 13.XII.1955.

** С благодарностью отмечаем любезное предоставление нам этих заготовок главным инженером Московского электролампового завода Р. А. Нилсендером.

насоса, работающего по механизму «заколачивания» ионизированных молекул в стеклянную стенку прибора [3]. Этот насос пускался в действие после отключения при помощи особого вентиля с застывающим оловом [4] рабочей части установки от обычного высоковакуумного агрегата. Последний использовался для предварительной откачки системы до 10^{-7} мм.

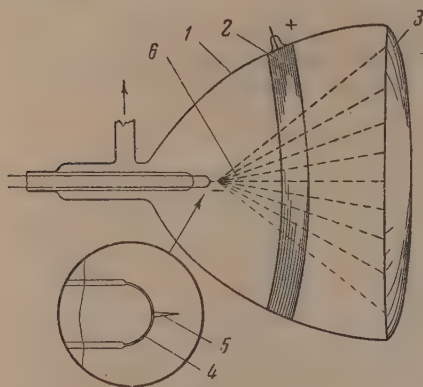


Рис. 1

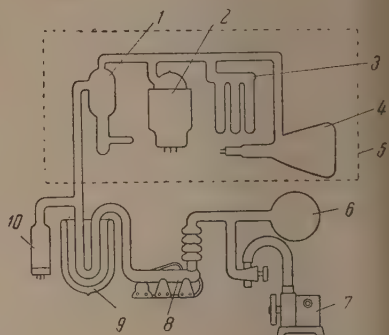


Рис. 2

Рис. 1. Схема электронного проектора: 1 — колба проектора; 2 — аквадаг (анод); 3 — люминесцентный экран; 4 — вольфрамовая петля; 5 — острие (катод); 6 — траектории электронов

Рис. 2. Вакуумная схема установки: 1 — высоковакуумный затвор; 2 — ионизационный манометр-насос; 3 — гребенка для впуска газов; 4 — электронный проектор; 5 — нагревательная печь; 6 — форвакуумный баллон; 7 — форвакуумный насос; 8 — масляный диффузионный насос; 9 — сосуд Дьюара с жидким азотом; 10 — лампы ЛМ-2 (ионизационный манометр)

рт. ст. с тренировкой всей установки при 450°C . Металлические части ионизационного насоса при тренировке дополнительно прогревались электронной бомбардировкой. Вакуум выше 10^{-6} мм рт. ст. измерялся по величине тока в манометре-насосе. Предельное разрежение достигало 10^{-10} мм рт. ст. Это совпадает с литературными данными о работе таких приборов. Известно, что остающийся неудаленным остаток состоит практически целиком из гелия, десорбируемого из стекла и, как будет показано ниже, не влияющего на эмиссию. Суммарное давление всех остальных газов при хорошей работе не превышает 10^{-12} мм рт. ст. [5].

Ответственной операцией является приготовление острия. Надежным оказался метод Нимека и Рупина [6], при котором в щелочном растворе проводится анодное растворение участка вольфрамовой проволоки. Форма получающегося острия контролируется грубо в световом и более точно в обычном электронном микроскопе. Проволочку с острием приваривают толстым концом к вольфрамовой петле, которая может быть нагрета до желаемой температуры при помощи вспомогательной электрической схемы. Схема установки показана на рис. 2.

Острие в высоком вакууме

Свежеполученное острие обычно имеет тонкий конусообразный конец толщиной в 200—500 Å, не вполне правильной формы. Иногда таких концов — два или три. Их форма и размеры неустойчивы. При помощи проектора можно наблюдать интенсивные процессы перестройки острия, происходящие под действием приложенного напряжения и нагревания. Они представляют самостоятельный интерес для теории активных твердых тел. Однако эти процессы осложняют наблюдение за адсорбцией. Поэтому в излагаемой работе прогреванием в течение нескольких минут в вакууме

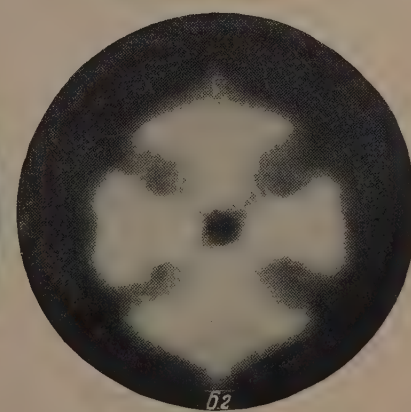
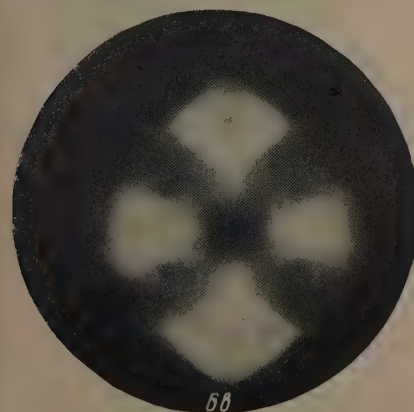
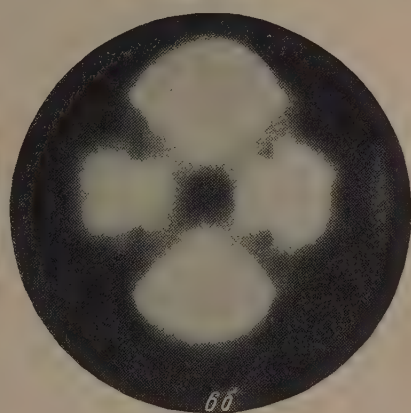
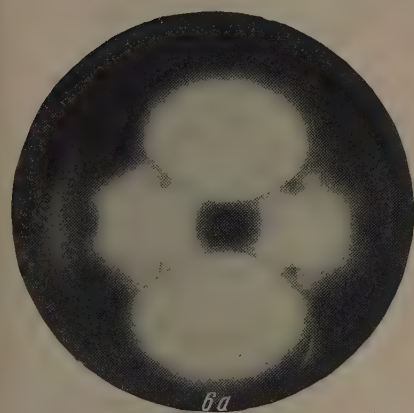
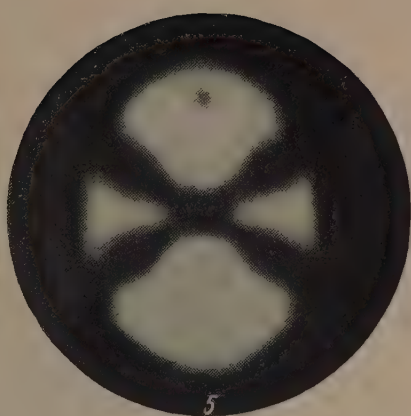
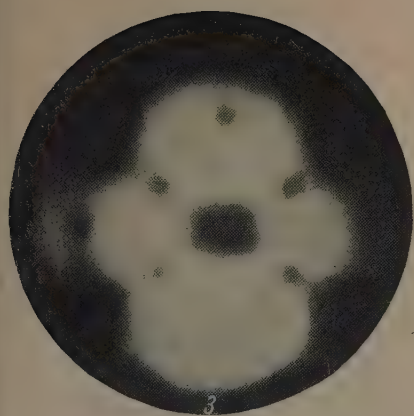


Рис. 3. Эмиссионное изображение чистого вольфрамового острия

Рис. 5. Начальная стадия адсорбции кислорода

Рис. 6, а — г. Стадии десорбции азота

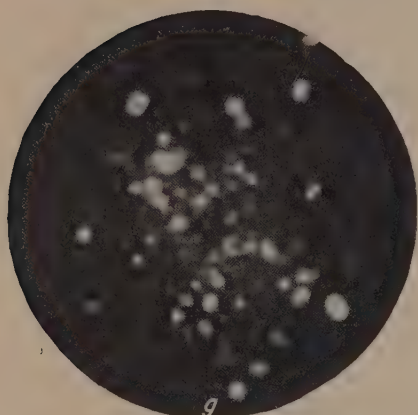


Рис. 7. Кислород, адсорбированный на вольфраме

Рис. 8. Водород, адсорбированный на вольфраме

Рис. 9. Изображение «молекул кислорода» при воспроизведении опытов Беккера—Брандеса

Рис. 10. Изображение молекул антрацена

выше 2000°C рекристаллизация форсировалась и острие закруглялось, принимая округлую форму. Диаметр закругленного конца острия для разных образцов лежал в пределах 1500—2500 Å (т. е. от 0,15 до 0,25 μ). Снимки, получающиеся на экране изображений делались при помощи фотоаппарата «Киев» с экспозицией около 0,04—0,2 сек. Светлые и темные пятна на фотографии фокального вольфрамового острия (рис. 3) соответствуют направлениям различных граней. По симметрии расположения пятен грани легко индицируются. Это видно из сопоставления рис. 3 со стереографической проекцией кубического кристалла (рис. 4). В частности, на снимке рис. 3 среднее темное пятно принадлежит грани ромбического одекаэдра (011), два периферических — темных пятна по вертикали — грани (100), светлые — октаэдру (111) и т. д. Эта картина устойчива и на снимке воспроизводима, что снимки разных авторов, сделанные в разных странах, практически совпадают.

Различиям в освещенности разных граней на изображении соответствуют различия в удельном токе эмиссии. В недавно появившейся работе Мюллера [5] показано, что эти различия очень велики и отношения крайних величин $I_{(111)} : I_{(011)}$ достигают 10^4 — 10^5 .

Значения работы выхода ϕ для различных граней монокристаллического острия вольфрама

Индексы граней	Работа выхода	Литература
011	6,00	[5]
112	4,65	[7]
100	4,53	[7]
111	4,36	[7]
116	4,35	[7]

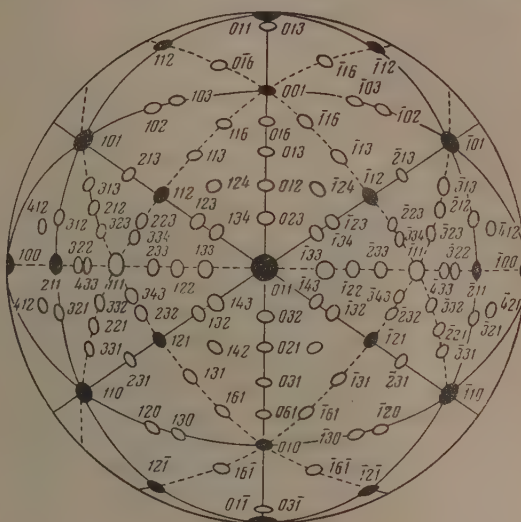


Рис. 4. Стереографическая проекция кубического кристалла

Различия в эмиссионной способности обусловлены в основном различиями в работе выхода. Как видно из таблицы, составленной по литературным данным [5, 7], значения ϕ изменяются от 6 эВ для грани (011) и до 4,35 эВ для грани (116), т. е. почти на 40 ккал/эл.-моль.

По формуле Фаулера — Нордгейма эмиссионный ток

$$I = \frac{1,55 \cdot 10^{-6} F^2}{\phi} \exp \left(\frac{6,86 \cdot 10^7 \phi^{3/2}}{F} \right) v(y), \quad (2)$$

где F — напряженность поля у острия; а $v(y)$ — эллиптическая функция Нордгейма [5, 8]. Зависимость I от ϕ определяется в основном экспоненциальным множителем, в который входит $\phi^{3/2}$. В том же направлении, но значительно слабее, влияет вхождение ϕ в знаменатель.

Влияние газов на эмиссию

Было обследовано влияние на эмиссию трех двухатомных газов (H_2 , O_2 и N_2) и двух инертных газов (He и Ar). Все газы, кроме гелия, вводились в прибор разбиванием запаянных микрокапилляров при помощи несложного приспособления. Гелий в большинстве опытов подавался диффузией

сквозь стеклянную стенку, нагретую до $200-250^{\circ}$. Как отмечалось в одной из наших предыдущих статей [9], наличие в приборе гелия в диапазоне давлений от 10^{-10} до 10^{-6} мм рт. ст. не вызывает никаких изменений электронномикроскопической картины. Напротив, любой из изученных двухатомных газов уже при давлениях порядка 10^{-8} мм рт. ст. вызывает при комнатной температуре заметное понижение эмиссии. При низких давлениях оно происходит постепенно и имеет определенную топографию, не вполне совпадающую для разных газов. Во всех случаях резко изменяется соотношение интенсивностей отдельных граней. Часто появляются темные полосы в светлых зонах, как это показано на рис. 5 для адсорбции кислорода при комнатной температуре. Выявляются новые элементы структуры, ранее остававшиеся незамеченными. На рис. 6 показаны промежуточные формы, появляющиеся при обратном процессе десорбции азота с вольфрама при $T=700^{\circ}$ К. Чем выше давление, тем быстрее проявляются наблюдаемые эффекты, которые локализуются на сильно испускающих гранях. Изображения последних делаются при этом «зернистыми». Эти наблюдения естественно истолковать следующим образом.

Влияние газов на эмиссию связано с адсорбцией [9].

Даже при разрежениях, лежащих за пределами, достижимыми при помощи обычных вакуумных методов, водород, кислород и азот на сильно эмиттирующих гранях образуют прочную и гладкую (вероятно, мономолекулярную) хемосорбционную пленку. Обнаружить образование этой пленки на слабо эмиттирующих гранях, в частности на грани (011), при этих условиях невозможно. Для этого нужны прямые измерения эмиссионного тока.

Молекулы, образующие этот первый слой, должны нести отрицательный заряд, что хорошо согласуется с послевоенными измерениями влияния двухатомных газов на контактную разность потенциалов для вольфрама [10].

При осторожном нагревании острия можно наблюдать картину десорбции. При нагревании до появления фигур десорбции, показанных на рис. 6, светлые поверхности на изображениях утрачивают резкость, и зерна расплываются, замечается латеральное движение, захватывающее большие зоны.

Изложенные наблюдения согласуются с нашей моделью полупроводникового чехлиа, одевающего металлы — сорбенты и катализаторы [11].

Для теории катализа и хемосорбции поучительна детальная топография процессов, которую было бы невозможно определить каким-нибудь другим образом.

Снимки показывают, что, как правило, изменения эмиссии, вызванные адсорбцией, начинаются с самых светлых граней. При этом сперва от центрального темного пятна к темным пятнам, расположенным по диагонали, через светлые зоны протягиваются темные полосы, показанные на рис. 5. Постепенно все плоскости светлых граней затемняются, сближаясь по интенсивности испускания с темными гранями.

Снижающая эмиссию адсорбция для O_2 и H_2 не снимается откачкой при комнатной температуре. Повидимому, для всех трех двухатомных газов она имеет химический, активированный характер.

Это говорит в пользу возможности распространения на металлы развиваемых в нашем коллективе представлений об электронном механизме хемосорбции и о наличии параллелизма между поверхностными электронными и химическими свойствами. Одновременно получает новую поддержку зонная концепция активной поверхности, вытекающая из экспериментальных работ по каталитической коррозии [12, 13].

Отметим согласие указанной картины хемосорбции с одной из отправных идей мультиплетной теории.

Таким образом уже из одного лишь прямого наблюдения за топографией прочной адсорбции двухатомных молекул вытекают существенные выводы для механизма хемосорбции и структуры активной поверхности.

НАБЛЮДЕНИЕ ЗА ЕДИНИЧНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

В изложенных опытах единственным прямым отображением отдельных молекул, возможно, является зернистость, появляющаяся на светлых графиках при адсорбции. Ее иногда принимают за изображение прочно адсорбированных молекул. Новые стороны явления обнаруживаются при понижении давления двухатомных газов. Начиная примерно с 10^{-7} мм рт. ст. при сохранении пониженной интенсивности испускания граней в целом, на них появляются отдельные круглые светящиеся пятна диаметром — 3 мм, кажущиеся сидящими поверх более темного фона и сохраняющиеся на поверхности ограниченное время. О получающейся при этом картине дают представление снимки рис. 7 и 8, сделанные в кислороде и водороде; каждую картину дает также аргон. Каждое пятно всегда исчезает и появляется целиком, как одно целое, и никогда не наблюдается его постепенного уменьшения или роста. При прочих равных условиях среднее число светлых пятен, находящихся одновременно на поверхности, пропорционально давлению газа в приборе. Вид поверхности в целом все время изменяется, в силу чего отдельные кадры не дают правильного представления картине, наблюдаемой визуально. По порядку величины число новых пятен, появляющихся на поверхности в единицу времени, одного порядка с числом ударов газовых молекул о единицу поверхности [9]. Время существования отдельного пятна на поверхности при прочих равных условиях варьирует в довольно широких пределах — от десятой секунды и меньше до десятков секунд. При этом средние времена сохранения пятен более или менее постоянны для одних и тех же мест поверхности, но имеются места с сильно различной длительностью единичного акта. Последняя падает с ростом напряжения. Совокупность наблюдений заставляет думать, что каждое из указанных круглых пятен представляет единичный центр усиленной эмиссии, образующийся при адсорбции отдельной молекулы или отдельного атома сверх прочного первого слоя. Иногда появляются пятна диффузного характера еще больших размеров. Ближайшие эффекты наблюдались раньше другими авторами, но только для молекул органических соединений.

Оставляя в стороне малооснованные гипотезы, оперирующие многоатомными образованиями, можно представить себе два возможных механизма действия: растворение кислорода в поверхности с образованием «бутербродного» слоя и образование дополнительного выступа (острия) молекулярных размеров. Первый механизм потребовал бы дополнительных гипотез для объяснения сходства пятен для маленьких и больших молекул; второй, повидимому, применим одинаково как к тем, так и к другим.

Поскольку размеры двухатомных молекул и их продуктов диссоциации меньше теоретической границы разрешения, формы пятна и размер последнего не должны находиться в прямом соотношении с истинными размерами частиц, т. е. это, скорее, оптические аналоги изображения коллоидных частиц в ультрамикроскопе, чем более крупных частиц в световом микроскопе. При таком толковании нет смысла искать объяснения большим размерам отдельных пятен. В частности, вероятно, светящийся центр, как в ультрамикроскопии, должен казаться тем больше, чем он ближе. Расположение поверх фона на изображении само по себе ничего не говорит о расположении по нормали, так как ярко освещенные объекты всегда кажутся ближе, но расположение поверх первого слоя просто объясняет усиление эмиссии и увеличения. Отказываясь видеть в светлых рисунках фотографии, передающие формы и размер маленьких молекул, мы все же считаем их изображениями этих молекул.

Наблюдая за пятнами, мы визуально исследуем топографию адсорбции, диссоциации отдельных молекул и статистику времени их жизни на поверхности вольфрама при условиях работы острия. Устойчивые различия в зна-

чений $\tau_{1/2}$ в пределах отдельных зон указывают на наличие заметной неоднородности даже у таких малых по площади граней. Ее не следует смешивать с неоднородностью, обусловленной различиями в адсорбционных свойствах граней разных индексов и ребер, отделяющих разные грани.

Следует подчеркнуть малость относительного заполнения поверхности частицами, дающими яркие пятна. Последних всегда значительно меньше, чем элементарных площадок. Так, при малых давлениях на поверхности всего острия часто одновременно наблюдается менее 10 пятен. При диаметре 2500 Å на поверхности находятся около 10^6 атомов вольфрама. Отсюда нижняя граница заполнения меньше $10^{-3}\%$. При верхней границе давлений, осуществимых без разрушения острия, на поверхности насчитывается несколько сотен пятен. Это 0,1% заполнения, хотя поверхность кажется почти полностью покрытой яркими пятнами. Следовательно, весь диапазон наблюдений лежит для них в области весьма малых заполнений.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПОЛОВИНОК И ЧЕТВЕРТУШЕК В ОПЫТАХ ДРУГИХ АВТОРОВ

В нескольких работах последнего времени при адсорбции кислорода на вольфраме описывалось систематическое появление светлых пятениной формы в виде двух полумесяцев, обращенных друг к другу прямолинейной частью, четверных пятен, колец и т. д. Бекер и Брандес [14] считают эти фигуры изображением деления молекулы на атомы и претендуют на прямое наблюдение за отдельными атомами адсорбированной молекулы кислорода. Ашворс [1] описывает слияние, раздвоение и вращение пятен и объясняет их диссоциацией молекул O_2 на атомы и их рекомбинацией.

Реальная возможность наблюдения за атомами в молекуле при указанных пределах разрешения сомнительна, а лунообразная форма половинок при диссоциации кислорода непонятна. Еще труднее связать с таким механизмом более сложные четверные и четкообразные пятна, описанные Бекером и Брандесом. Поскольку ни с одним из изучавшихся двухатомных газов мы никогда не наблюдали ни этих фигур, ни «деления» и «рекомбинации» молекул, описанных в литературе, мы заподозрили наличие в указанных работах какой-то ошибки.

При точном повторении условий опытов Бекера и Брандеса можно без труда воспроизвести их наблюдения, как это ясно из снимка рис. 9 полученного нами в кислороде. Следовательно, сам эффект воспроизводим. Однако контрольные опыты показали, что совершенно такие же фигуры получаются в водороде и даже в вакууме при соблюдении одного единственного условия, характерного для работы американских авторов — дополнительной тренировки стенок сосуда перед опытом без новой тренировки нити [14]. Это заставляет отказаться как от диссоциативного механизма Ашворса, так и от комплексов Бекера — Брандеса, и от попыток Мюллера и других объяснить эти удивительные эффекты образованием поверхностной окиси вольфрама. Большое сходство наблюдаемых фигур с формами, описанными в литературе для органических паров, делает естественным предположение о связи их появления с выделением из стекла при тренировке органических молекул, адсорбирующихся на вольфраме. Вследствие методической небрежности, допущенной в указанных работах (удаление жидкого воздуха из ловушки на время тренировки стекла), это могли быть, в частности, молекулы органического вещества, применявшегося для работы диффузионного насоса.

Не зная рабочего вещества, применявшегося американскими исследователями в их насосах, проверить прямо эту догадку невозможно, однако в ее пользу можно привести снимки, сделанные нами с парами антрацена давшими, как это ясно из рис. 10, фигуры, не отличимые от псевдокислородных фигур Бекера — Брандеса. Нам кажется, что тем самым реальность

ямого наблюдения за тонкой структурой кислородных молекул опровергнута, как и другие объяснения, дававшиеся до сих пор появлению необычных пятен. Последнее, вероятно, обусловлено большими органическими молекулами.

После опытов, изложенных в этой работе, картина, наблюдаемая с пробы молекулами в эмиссионном микроскопе, в общих чертах проявляется. Это позволяет приступить к систематическому изучению более сложных молекул, для которых всегда имеется возможность отщепления на металле отдельных атомов или групп из более простых молекул, и к прямому исследованию гетерогенных газовых реакций на поверхности металлических монокристаллов.

Первые попытки прямого наблюдения больших молекул в эмиссионном электронном микроскопе принадлежат Мюллеру, опубликовавшему в 1950 г. фотографии фталоцианина меди [15], вошедшие в учебники. Вскоре первые снимки были получены им для гемина и хлорофилла [16]. Для объяснения размеров получающихся пятен пришлось допустить дополнительное увеличение изображения единичных частиц, расположенных на поверхности до $2 \cdot 10^6$ — $5 \cdot 10^6$ раз. Схема этого эффекта, предложенная автором [15], объясняет увеличение пятен, но не может объяснить появления пятен большой равномерной яркости. Трактовка молекулы как дощечного микроострия может объяснить оба эффекта. Следует подчеркнуть, что наши снимки пятен, разделенных на четыре сегмента, принадлежащих предполагаемому органическому веществу, десорбированному со стенки сосуда, и антрацену по форме и размерам не отличимы от снимков Мюллера. Следовательно, совпадение симметрии его изображений с симметрией ответствующих молекул случайное. К этому же выводу пришел в 1953 г. Хефер [17], получивший мюллеровскую картину для шести органических соединений, не отличающихся четверной симметрией фталоцианина (бензантрон, индантеновый синий, пирантрон и др.). Не дал «клеточных» пятен только силикон. Из этих данных был сделан вывод об отсутствии какого-либо отношения указанных изображений к большим молекулам. Опубликованная вслед за этим тщательная работа Вольфа [16], изучившего эмиссионно-микроскопические изображения острия в парах 50 различных органических веществ, не подтверждает столь радикального вывода. Между строением молекулы и частотой появления в дополнение к сплошным светлым пятнам более сложных форм существует определенное соответствие.

Наши данные для двухатомных молекул и антрацена приводят к установлению существенного различия между электронномикроскопическими изображениями малых и больших молекул. Только для последних наблюдается появление усложненных форм, приводившихся на снимках рис. 9 и 10. О происхождении этих фигур пока возможны только предположения. Намередаясь вернуться к этому интересному вопросу в отдельной статье, мы отметим здесь только несколько новых моментов, не учитываемых большинством авторов.

Расположение молекулы на поверхности и электрическом поле больших градиентов, когда молекула служит острием, по которому электроны срываются из металла, должно сильно отличаться от нормального. Молекулам выгодно располагаться торчком и приобретать дипольный момент. Не следует забывать, что при большой кривизне вольфрамового острия градиент поля измеряется десятками миллионов вольт на сантиметр, при трактовке молекулы как острия эти величины возрастают еще на несколько порядков; где-то посредине должен лежать истинный градиент.

В таком поле возможно электрохимическое разложение молекулы с отщеплением атомов и радикалов, перестройка молекулы и изменение ее формы.

Форма изображения может отражать особую, ранее не изучавшуюся характеристику молекулы, топографию ее проницаемости для электронов,

причем форма электронных облаков может под влиянием поля изменяться в направлении, благоприятном для истечения электронов.

В частности, в электростатическом отношении часть наблюдаемых сложных форм («фасольные дольки», «клеверные лепестки», светлые кольца) выгоднее сплошного потока, и следует рассмотреть, не является ли первая из этих форм изображением двух соседних цилиндрических электронных пучков, деформированных кулоновскими силами, и действительно ли кольцевая форма представляет фигуру вращения.

На это должны накладываться диффракционные волновые явления.

Указанные обстоятельства делают вряд ли принципиально правильным простое отождествление полученных световых изображений больших молекул с их внешней формой. Для того чтобы попытки приблизиться в этих условиях к установлению последней были эффективны, требуются иные более совершенные методы теоретического анализа получающихся результатов, отказ от работы с одними лишь циклическими соединениями и внесение дополнительных усовершенствований в методику эксперимента.

ВЫВОДЫ

При помощи электронного микроскопа-проектора исследовалось влияние на холодную эмиссию электронов с вольфрамового острия трех двухатомных газов (H_2 , O_2 и N_2) и двух инертных газов (He и Ar). Адсорбция всех трех двухатомных газов при малых давлениях порядка 10^{-8} мм рт. ст. сильно снижает эмиссию. Это указывает на то, что молекулы этих газов несут на поверхности отрицательный заряд. При давлениях выше 10^{-7} мм рт. ст. эти газы дают появляющиеся и исчезающие круглые светлые пятна, соответствующие отдельным молекулам, адсорбированным поверх хемосорбированного слоя. Степень заполнения поверхности этими молекулами лежит в пределах от 0,1 до $10^{-3}\%$. Аргон дает сходную картину. Гелий не оказывает заметного влияния на эмиссию. Двойные, четверные и более сложные пятна, наблюдавшиеся Бекером и Брандесом при адсорбции кислорода, в действительности принадлежат молекулам загрязнений, десорбирующихся со стенок, вероятно органическим.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Ashworth, Adv. in Electronics, 3, 1, 1951.
2. R. Naef, Zs. Kristallogr., A104, 1, 1942.
3. D. Alpert, Journ. Appl. Phys., 24, 860, 1953.
4. И. И. Третьяков, Завод. лабор., № 3, 362, 1956.
5. E. W. Müller, Journ. Appl. Phys., 26, 732, 1955.
6. F. W. Niemeck D. Rupp, Zs. angew. Phys., 6, 1, 1954.
7. M. H. Nichols, Phys. Rev., 57, 297, 1940.
8. R. F. Burgess, H. Kroemer, J. M. Houston, Phys. Rev., 90, 515, 1953.
9. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, ДАН, 105, 112, 1955.
10. J. C. P. Mignolet, Disc. Farad. Soc., 8, 105, 1950.
11. Сб. Проблемы кинетики и катализа, под ред. М. Б. Неймана, т. IV, стр. 187. Гос. науч.-техн. изд. хим. лит. Л. — М., 1940.
12. А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 442, 1953.
13. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, Журн. физ. химии, 29, 1921, 1955.
14. J. A. Becker, K. G. Brandes, Journ. Chem. Phys., 23, 1323, 1955.
15. E. W. Müller, Naturwiss., 14, 333, 1950.
16. P. Wolf, Zs. angew. Phys., 6, 34, 1954.
17. R. Naef, Acta Physica Austriaca, 8, 105, 1953.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ

И. З. Фишер и Б. В. Бокуть

Теория структуры переходного слоя между жидкостью и ее насыщенным паром представляет собой старую, но еще не разрешенную задачу. Между тем правильное решение этой задачи имеет первостепенное значение для физики и химии поверхностных явлений, для многих задач молекулярной оптики и т. д. Хорошо известная термодинамическая теория переходного слоя Ван-дер-Ваальса применима только к узкой области температур возле критической точки, так как предполагает макроскопически большую толщину переходного слоя. Очевидно, что строгая теория переходного слоя между жидкостью и ее паром, пригодная для всех температур, при которых жидкость и пар могут сосуществовать, может быть только статистической и должна основываться на общих законах статистической механики.

Специфическая трудность, возникающая при попытке применения общего канонического распределения Гиббса к поверхностным явлениям, заключается в способе получения из этого распределения сведений, касающихся локализации и структуры переходного слоя между фазами. Действительно, если представить себе молекулярную систему, поставленную в такие условия, что она может устойчиво существовать только в виде смеси двух фаз, то это обстоятельство ни в чем нельзя явно обнаружить по виду и поведению канонической функции распределения Гиббса. Лишь переходя затем к оценке термодинамических свойств системы, можно обнаружить ее распад на две фазы. Локализация и структура переходного слоя между фазами явно не содержатся в функции распределения Гиббса (точно так же, как они явно не содержатся и в термодинамических функциях двухфазной системы). Поэтому задача о получении общих законов статистической механики конкретных сведений о структуре и свойствах межфазного слоя оказывается очень сложной. Именно это обстоятельство явилось причиной, что до настоящего времени не существует строгой и общей статистической теории поверхностных явлений (например, столь же строгой и общей, как метод Гиббса в применении к объемным свойствам систем.)

Целью настоящей статьи является решение только-что указанной задачи. Возможность ее решения связана с привлечением в теорию поверхностных явлений аппарата частичных молекулярных функций распределения, плодотворно примененного Н. Н. Боголюбовым [1], Дж. Ирквудом [2,3] и Борном и Грином [4,5] к изучению объемных свойств жидкостей. Опираясь на общие идеи гиббсовской статистической механики, метод частичных функций распределения позволяет в вопросах теории жидкостей продвинуться значительно дальше, чем это возможно при обычном методе, опирающемся на вычисление статистического интеграла [6]. В настоящей статье аппарат частичных функций распределения будет распространен на двухфазную систему жидкость — газ, включая переходную область. Для возможности построения такой теории основное значение имеет доказанный в [3] прямым вычислением факт, что теория жидкостей, опирающаяся на частичные функции распределения, содержит в себе фазовый переход жидкость — газ. Существуют два различных значения плотности системы, относящиеся к газу и жидкости соот-

ветственно, что при заданной температуре (в определенном интервале) давления и химические потенциалы обеих фаз оказываются при этих плотностях одинаковыми.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН

Пусть имеется молекулярная система очень большого числа частиц N , занимающих объем V и находящихся в статистическом равновесии при температуре T . Относительно самих частиц мы, ради простоты, будем предполагать, что они достаточно симметричны и что их взаимодействие сводится к центральным силам между ними. Для простоты примем также, что полная энергия взаимодействия в системе может быть представлена в виде суммы взаимодействий всех пар частиц, так что если $\Phi(r)$ есть взаимный потенциал пары частиц, то

$$U_N = \sum_{(1 \leq i < j \leq N)} \Phi(|q_i - q_j|), \quad (1)$$

где q_i — совокупность координат соответствующей частицы. Тогда конфигурационная часть гиббсовской функции распределения есть

$$D_N(q_1, \dots, q_N) = Q_N^{-1} \exp \{-U_N/kT\}, \quad (2)$$

где Q_N — конфигурационный интеграл.

Пусть соотношение между N , V и T таково, что система распадается на жидкую и газовую фазы, и пусть благодаря бесконечно слабому внешнему силовому полю (или по другим причинам) фазы пространственно разделились. Обозначим через V' , N' и V'' , N'' объемы и средние числа частиц в разных фазах. Если эти величины достаточно велики, то объемом V''' переходного слоя и числом частиц в нем N''' можно пренебречь, так что $V' + V'' = V$ и $N' + N'' = N$. Величины N' , N'' , V' , V'' таковы, что давления и химические потенциалы в обеих фазах одинаковы (при плоской границе раздела)

$$\begin{aligned} p(T, v') &= p(T, v'') = p, \\ \mu(T, v') &= \mu(T, v'') = \mu. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь обозначено $v' = (V'/N')$ и $v'' = (V''/N'')$.

Формально частичные функции распределения нашей двухфазной системы не отличаются по своему определению от таких же функций однофазной системы (см. [1]). Если $dw(q_1, \dots, q_s)$ означает вероятность обнаружить некоторую группу из s частиц в объемах dq_1, dq_2, \dots возле точек q_1, q_2, \dots соответственно, то по определению частичной функции распределения $F_s(q_1, \dots, q_s)$ имеем

$$dw(q_1, \dots, q_s) = a_s F_s(q_1, \dots, q_s) \frac{dq_1 \dots dq_s}{V^s}, \quad (4)$$

где a_s — безразмерный коэффициент, зависящий от способа нормировки функций F_s . Отсюда ясно, что

$$a_s F_s(q_1, \dots, q_s) = V^s \int \dots \int_{(V)} D_N(q_1, \dots, q_N) dq_{s+1} \dots dq_N, \quad (5)$$

Функции F_s и F_{s+1} связаны таким образом, что

$$a_{s+1} \int_{(V)} F_{s+1} dq_{s+1} = a_s V F_s; \quad a_1 \int_{(V)} F_1(q) dq = V, \quad (6)$$

должны быть соблюдены условия ослабления корреляции в положениях точек по мере их удаления друг от друга: если все $|q_i - q_j| \rightarrow \infty$ ($(i, j) = 1, 2, \dots, s$), то

$$a_s F_s(q_1, \dots, q_s) \rightarrow a_1^s \prod_{(1 \leq i \leq s)} F_1(q_i). \quad (7)$$

Все эти уравнения (4)–(7) совпадают с аналогичными уравнениями при Н. Н. Боголюбова для функций F_s в однофазной системе [1] (или положить $a_s \equiv 1$). Как и в [1], наши функции F_s являются симметричными функциями своих аргументов. Различие же заключается в том, теперь пространство, в котором заданы функции F_s , неоднородно: как внутри V' и V'' , а также вблизи и на границе раздела V' и V'' равноправны. Это проявляется, в частности, в том, что если в однофазной системе, пренебрегая пристеночными эффектами, мы имеем

$$F_1(q) = 1; \quad F_2(q, q') = g(|q - q'|) \quad (8)$$

в [1], то теперь это уже неверно. Функция $F_1(q)$, например, должна в переходе из V' в V'' более или менее резко измениться.

Что касается нормировочных коэффициентов a_s , то ниже мы увидим, что во многих случаях удобнее считать $a_s \neq 1$, в отличие от теории Боголюбова.

НЕОБХОДИМОСТЬ ПРИВЛЕЧЕНИЯ В ТЕОРИЮ ЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Вместо привлечения в теорию внешних силовых полей, мы можем ввести пространственное разделение и локализацию фаз (и вместе с тем локализацию границы раздела фаз) следующим образом. Представим себе цилиндрический сосуд, закрытый с трех сторон и с одной стороны сообщающийся с многобольшим резервуаром, служащим источником насыщенного пара. Вся система погружена в термостат температуры T . Этот пар тяжести полностью пренебрегаем. Введем в цилиндр вблизи его стенки, обращенной к резервуару, непроницаемую мембрану AA_1 и будем ее медленно перемещать вправо по уровню закрытого конца цилиндра (рис. 1). В этом левей мембраны мы будем все время иметь насыщенный пар, правой — смесь насыщенного пара и жидкости. Давление повсюду одинаково. Будем перемещать мембрану до тех пор, пока вся правая часть цилиндра заполнится жидкостью, так что дальнейшее перемещение мембраны вызовет повышение давления жидкости. Когда мембрана придет в окончательное положение BB_1 , оставим ее здесь, а другую точно такую же мембрану опять вставим в положении AA_1 , после чего первая мембрана может быть убрана. Перемещением второй мембраны вправо можно протолкнуть в жидкость еще одну порцию насыщенного пара. Многократным повторением этой процедуры можно получить в правой части цилиндра любое количество жидкости, находящейся под давлением насыщенного пара.

Однако природа поверхностного слоя массы жидкости, полученной таким образом, будет сильно отличаться от природы естественного поверхностного слоя свободной границы раздела жидкость — пар и будет существенно зависеть от геометрических и физических свойств мембраны, разделяющей обе фазы. Для получения естественного переходного слоя необходимо после последнего акта перемещения мембраны, удалить ее вовсе. При достаточной смачиваемости дна и стенок цилиндра жидкостью граница раздела жидкость — пар останется плоской.

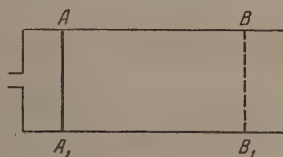


Рис. 1

Заметим, что можно даже при наличии мембраны на границе разделить несколько приблизить свойства пограничного слоя к реальным свойствам свободной поверхности, если считать мембрану бесконечно тонкой «прозрачной» для межмолекулярных сил (но непроницаемой для самих молекул). В таком случае можно полагать, что процедура изъятия мембраны приведет к минимальным возмущениям межфазного слоя. Ниже будем считать мембрану именно такой.

Пусть V' , N' и V'' , N'' означают объемы и числа частиц перед изъятием мембраны справа и слева от нее соответственно. В таком положении системы конфигурационная часть ее функции Гиббса есть

$$D_{N'+N''}(q'_1, \dots, q'_{N'}; q''_1, \dots, q''_{N''}) = Q_{N'+N''}^{-1} \exp \{-(U'_{N'} + U''_{N''} + U''')/kT\}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} U'_{N'} &= \sum_{(1 \leq i < j \leq N')} \Phi(|q'_i - q'_j|), \\ U''_{N''} &= \sum_{(1 \leq i < j \leq N'')} \Phi(|q''_i - q''_j|), \\ U''' &= \sum_{\substack{(1 \leq i \leq N') \\ (1 \leq i \leq N'')}} \Phi(|q'_i - q''_j|), \end{aligned} \quad (10)$$

причем

$$\begin{aligned} q'_i (i = 1, 2, \dots, N') &\text{ лежат в } V', \\ q''_i (i = 1, 2, \dots, N'') &\text{ лежат в } V''. \end{aligned} \quad (11)$$

Три члена в (10) дают энергии взаимодействия внутри каждой подсистемы и взаимодействие между подсистемами соответственно.

Конфигурационный интеграл $Q_{N'+N''}$ равен

$$Q_{N'+N''} = (N'!)^{-1} (N'')^{-1} \int \dots \int_{(V')} \dots \int_{(V'')} \exp \{-(U'_{N'} + U''_{N''} + U''')/kT\} dq'_1 \dots dq''_{N''}. \quad (12)$$

Уберем теперь мембрану, тогда каждая частица получает возможность перемещаться по всему объему $V = V' + V''$, и, следовательно, условие (11) отпадает. Функция Гиббса (9) при этом сохраняет свой вид, меняется лишь область изменения координат частиц. Вместо (11) теперь имеем

$$q'_i, q''_i \text{ лежат в } V = V' + V'', \quad (13)$$

в связи с чем конфигурационный интеграл (12) надо заменить на

$$Q_N = [(N' + N'')!]^{-1} \int \dots \int_{(V'+V'')} \exp \{-(U'_{N'} + U''_{N''} + U''')/kT\} dq'_1 \dots dq''_{N''}. \quad (14)$$

Но функция (9) при условиях (13), (14) есть просто функция Гиббса единой системы с числом частиц $N = N' + N''$ в объеме $V = V' + V''$. И хотя эта система является двухфазной, локализация фаз (и границы раздела между ними) в (9) уже не содержится. Поэтому ясно, что если мы хотим построить теорию поверхностных явлений, содержащую локализацию и структуру переходного слоя, но не содержащую явно таких трудноручиваемых вещей, как влияние смачиваемости стенок сосуда или влияние силы тяжести на локализацию фаз, то необходимо отказаться от прямого оперирования с распределением Гиббса.

С другой стороны, представляется очевидным, что нужную нам теорию можно построить, не порывая с идеями гиббсовской статистики, и

основе аппарата частичных функций распределения. Действительно, если мы рассмотрим, например, функцию $F_1(q)$ (изображающую микроплотность в системе), определенную нужным образом до изъятия мембраны описанной выше системе, то процедура изъятия мембраны приведет к некоторому ее возмущению в переходной области, но так, что двухфазность системы явно сохраняется.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИЙ F_r

Рассмотрим описанную выше систему до изъятия мембраны, с функцией Гиббса (9)–(12). Выберем какие-либо r частиц из V' и p частиц из V'' и построим для них частичную функцию распределения F_{r+p} , полагая в (4)

$$a_{r+p} = (V'^{r+p} / V'^r V''^p), \quad (15)$$

так, что

$$\begin{aligned} & F_{r+p}(q'_1, \dots, q'_r; q''_1, \dots, q''_p) = \\ & = V'^r V''^p \int \dots \int_{(V')} \dots \int_{(V'')} D_{N'+N''} dq'_{r+1} \dots dq'_{N'} dq''_{p+1} \dots dq''_{N''} \end{aligned} \quad (16)$$

Продифференцируем (9) по любой из переменных q'_i или q''_i , умножим на $V'^r V''^p$ и проинтегрируем по остальным $N' - r$ координатам в V' и $N'' - p$ координатам в V'' . Тогда получим

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{r+p}}{\partial q'_1} + \frac{V'^r V''^p}{kT} \int \dots \int_{(V')} \dots \int_{(V'')} D_{N'+N''} \frac{\partial}{\partial q'_1} \times \\ & \times \{U'_{N'} + U''_{N''} + U'''\} dq'_{r+1} \dots dq'_{N'} dq''_{p+1} \dots dq''_{N''} = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Выделим в полной энергии взаимодействие выбранной группы частиц

$$U'_{N'} + U''_{N''} + U''' = U_{r+p} + \bar{U}, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} U_{r+p} = & \sum_{(1 \leq i < j \leq r)} \Phi(|q'_i - q'_j|) + \sum_{(1 \leq i < j \leq p)} \Phi(|q''_i - q''_j|) + \\ & + \sum_{\substack{(1 \leq i \leq r) \\ (1 \leq j \leq p)}} \Phi(|q'_i - q''_j|); \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \bar{U} = & \sum_{(r+1 \leq i < j \leq N')} \Phi(|q'_i - q'_j|) + \sum_{(p+1 \leq i < j \leq N'')} \Phi(|q''_i - q''_j|) + \\ & + \sum_{\substack{(r+1 \leq i \leq N') \\ (p+1 \leq j \leq N'')}} \Phi(|q'_i - q''_j|). \end{aligned} \quad (20)$$

Тогда член с U_{r+p} можно в (17) вынести из-под знака интеграла, а для остатка (20) имеем

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial q'_1} = \sum_{(r+1 \leq i \leq N')} \frac{\partial \Phi(|q'_1 - q'_i|)}{\partial q'_1} + \sum_{(p+1 \leq i \leq N'')} \frac{\partial \Phi(|q'_1 - q''_i|)}{\partial q'_1}. \quad (21)$$

Если поэтому воспользоваться определением (16), то после простых преобразований получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{r+p}}{\partial q_1'} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_{r+p}}{\partial q_1'} F_{r+p} + \frac{N' - r}{kTV'} \int_{(V')} \frac{\partial \Phi(|q_1' - q_{r+1}'|)}{\partial q_1'} F_{(r+1)+p} dq_{r+1}' + \\ + \frac{N'' - p}{kTV''} \int_{(V'')} \frac{\partial \Phi(|q_1' - q_{p+1}''|)}{\partial q_1'} F_{r+(p+1)} dq_{p+1}'' = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Аналогичное уравнение мы получили бы, если бы вместо q_1' дифференцировали по q_1'' .

Перейдем теперь к пределу $V', V'', N', N'' \rightarrow \infty$, но так, что величины:

$$v' = (V' / N'); \quad v'' = (V'' / N''); \quad \gamma = (V' / V''), \quad (23)$$

остались бы постоянными. Области интегрирования в (22) переходят тогда в два бесконечных полупространства, разграниченных плоскостью мембраны. Приняв последнюю за плоскость xOy декартовой системы координат и направив ось Oz в сторону V' , получим после предельного перехода

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{r+p}}{\partial q_1'} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_{r+p}}{\partial q_1'} F_{r+p} + \frac{1}{v'kT} \int_{(z_{r+1}' > 0)} \frac{\partial \Phi(|q_1' - q_{r+1}'|)}{\partial q_1'} F_{(r+1)+p} dq_{r+1}' + \\ + \frac{1}{v''kT} \int_{(z_{p+1}'' < 0)} \frac{\partial \Phi(|q_1' - q_{p+1}''|)}{\partial q_1'} F_{r+(p+1)} dq_{p+1}'' = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Эти уравнения должны рассматриваться совместно с (11), и их решения описывают поведение системы с необранной мембраной.

Чтобы перейти к реальной системе со свободной поверхностью раздела жидкость — пар, остается убрать мембрану. Теперь это сводится просто к тому, что надо отказаться от ограничения (11), и отпадает необходимость в различении частиц разных фаз. Вводя сплошную нумерацию частиц и полагая $r + p = s$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_s}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{v'kT} \int_{(z_{s+1}' > 0)} \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}'|)}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1}' + \\ + \frac{1}{v''kT} \int_{(z_{s+1}'' < 0)} \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}''|)}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1}'' = 0, \end{aligned} \quad (25)$$

где теперь любое q_i меняется от $-\infty$ до $+\infty$ во всех направлениях.

Уравнения (25) и представляют собой окончательные уравнения для асимптотических (при $N, V \rightarrow \infty$) частичных функций распределения двухфазной системы с плотностями фаз v'^{-1} и v''^{-1} соответственно. При этом предполагаются выполненными условия (3). Переходный слой локализован в окрестности плоскости $z=0$.

Заметим, что нормировочный коэффициент (15) был так выбран лишь ради удобства промежуточных выкладок. Уравнения (25) сохраняют свой вид также и при $a_s=1$ или любом другом выборе a_s , не противоречащем условиям (6).

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СВОЙСТВА РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ (25)

Прежде всего очевидно, что уравнения (25) инвариантны относительно произвольных трансляций всего пространства в плоскости xOy . Отсюда вытекает, что унарная функция распределения $F_1(q)$ будет зависеть только от z -координаты и не будет зависеть от x и y :

$$F_1(q) \equiv F_1(z). \quad (26)$$

Аналогично бинарная функция $F_2(q, q')$ будет зависеть только от трех, а не от шести переменных:

$$F_2(q, q') \equiv F_2(|q - q'|, z, z'). \quad (27)$$

Т. д.

Пусть теперь все z -координаты рассматриваемых s частиц одновременно стремятся или все к $+\infty$ или все к $-\infty$. Из-за быстрого убывания $\Phi(r)$ с увеличением r уравнения (25) переходят в обычные уравнения Боголюбова

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_s^*}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{vkT} \int \frac{\partial \Phi_{1,s+1}}{\partial q_{1,s}} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \quad (28)$$

где v равно v' или v'' соответственно, и интеграл распространен на все пространство. Следовательно, по обе стороны границы раздела — вдали от нее — уравнения (25) описывают чистые жидкую и газовую фазы соответственно, как и следовало ожидать.

Только вблизи плоскости $z=0$ наша система существенно отличается от обычной — здесь одна фаза непрерывно переходит в другую. Если $\Phi(r)$ убывает достаточно быстро и если стремление к пределу в (7) также достаточно быстрое, то толщина переходного слоя окажется по порядку расстояний, необходимых для реализации предельного перехода (7). В обычных условиях, если судить по хорошо изученным функциям F_s однофазных систем, это соответствует толщине в несколько эффективных молекулярных диаметров.

В применении к функциям $F_1(z)$ только что сказанное означает, что при обоих предельных переходах $z \rightarrow \pm\infty$ (и практически — уже при больших значениях $|z|$) $F_1(z)$ стремится к постоянным значениям. С другой стороны, непосредственно из (5) следует, что

$$v'F_1(+\infty) = v''F_1(-\infty). \quad (29)$$

Абсолютное значение $F_1(+\infty)$ и $F_1(-\infty)$ зависит от выбора нормировочных коэффициентов a_s . Грубо схематический ход микроплотности $F_1(z)$ изображен на рис. 2 (слева — газ, справа — жидкость).

Аналогично для бинарной функции $F_2(q, q')$ получим

$$\begin{aligned} z, z' \rightarrow +\infty: F_2(q, q') &\rightarrow [F_1(+\infty)]^2 g'(|q - q'|), \\ z, z' \rightarrow -\infty: F_2(q, q') &\rightarrow [F_1(-\infty)]^2 g''(|q - q'|), \end{aligned} \quad (30)$$

где $g'(r)$ и $g''(r)$ — радиальные функции распределения жидкости и газа соответственно.

ВЫВОДЫ

Получены интегро-дифференциальные уравнения для частичных молекулярных функций распределения двухфазной системы жидкость — пар, с плоской границей раздела между фазами.

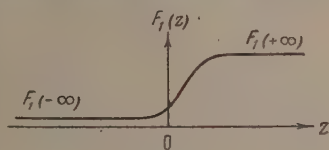


Рис. 2

ЛИТЕРАТУРА

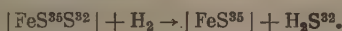
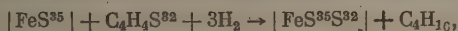
1. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ОГИЗ, 1946.
 2. J. Kirkwood, E. Monroe, Journ. Chem. Phys., 10, 394, 1942.
 3. J. Kirkwood, V. Levinson, B. Alder, Journ. Chem. Phys., 20, 929, 1952.
 4. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc., A188, 40, 1946.
 5. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc., A189, 455, 1947.
 6. И. З. Фишер, Усп. физ. наук, 51, 71, 1953.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЖЕЛЕЗО-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

*Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова,
Н. П. Соколова*

Исследование механизма каталитического гидрирования сероугледа и тиофена в присутствии железо-хромового катализатора при помощи метода меченых атомов показало, что гидрирование названных соединений идет по одному механизму в две попеременные стадии: сульфидирование и восстановление катализатора. Представлялось интересным выяснить, идет ли процесс гидрирования органических сернистых соединений без образования и восстановления моно- или дисульфида железа. Химический анализ сульфидированного катализатора показал, что основная масса серы в нем находится в виде сульфидной. Однако трудность восстановления моносульфида железа при температурах порядка 200°C навиг под сомнение его способность катализировать процесс гидрирования органических сернистых соединений, проходящий при быстром чередовании стадий образования сульфида железа и его восстановления. Можно было предположить, что гидрирование органических сернистых соединений идет через образование и восстановление дисульфида железа по схеме*:



Как известно, восстановление второго атома серы дисульфида железа идет значительно легче, поэтому такой механизм может казаться более вероятным. Однако оказалось, что при гидрировании нерадиоактивных сернистых соединений, когда к моносульфиду присоединяется неактивный атом серы S³², в продуктах реакции получается радиоактивный сероводород. Это означает, что во второй стадии процесса восстановление идет за счет атома серы, присоединенного к моносульфиду железа (см. [1]). Если же допустить, что оба атома серы в дисульфиде железа равноценны, то при восстановлении дисульфида во второй стадии процесса образуется сероводород с активностью, равной средней активности обоих атомов серы, то тогда активность образовавшегося сероводорода не должна превышать половины активности исходной серы катализатора. В наших экспериментах это условие не соблюдалось.

Таким образом выявилась необходимость в более тщательном изучении стадии гидрирования, связанной с восстановлением катализатора. Подобное рассмотрение свойств сульфидов железа позволило предположить, что в наших условиях при сульфидировании катализатора образуются чистые сульфиды, а пирротины, представляющие собою твердые растворы серы в моносульфиде железа.

* Здесь, как и ранее [1, 2], |FeS| означает сульфидированный железо-хромовый катализатор.

Способность моносulfида железа давать твердые растворы как за счет растворения значительного количества металлического железа, так и в сульфидирующей газовой среде вследствие растворения серы отмечают многие авторы [3—7]. Получение чистого моносulfида является весьма сложной задачей [8]. По имеющимся в литературе указаниям [6,9] избыточная сера пирротинов не занимает определенного положения в решетке FeS, а располагается в межатомных пустотах и удерживается в них остаточными валентными связями. Вероятнее всего, что на этих местах в решетке и происходят расщепление и гидрирование органических сернистых соединений.

Тщательный анализ отработанного катализатора показал, что не вся сера катализатора находится в сульфидной форме. Разница в определениях общей и сульфидной серы катализатора, достигавшая 3—5%, свидетельствует о наличии в катализаторе, помимо сульфидной серы, еще какой-то иной ее формы. Некоторые образцы сульфидированного катализатора подвергались рентгеноструктурному исследованию. Полученные рентгенограммы соответствовали чистому моносulfиду железа. Лишь при тщательном анализе на них обнаружить не удалось. Это, собственно, и дало основание предположить, что катализатор представляет собою пирротин, твердый раствор серы в моносulfиде железа. Согласно Гаральдсену [10, 11] твердые растворы серы в моносulfиде железа дают рентгенограммы, идентичные с рентгенограммой чистого моносulfида, с тем лишь различием, что в зависимости от концентрации растворенной в пирротине серы на рентгенограммах появляются или исчезают отдельные дополнительные линии. Рентгенограммы, полученные для образцов нашего катализатора, имели одну сверхструктурную линию, положение которой по данным Гаральдсена соответствует пирротину с концентрацией серы в 52,4 ат. %, что действительно приближается к составу исследуемого катализатора. Присутствие Cr_2O_3 в этих образцах катализатора не дало дополнительно никаких присущих ему линий, так как из-за близости атомных радиусов хрома и железа и идентичности кристаллической структуры этих металлов Cr_2O_3 и Fe_2O_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов типа замещения без заметного изменения параметров решетки. Аналогичным свойством обладают твердые растворы сульфидов этих металлов.

Таким образом химический и рентгенографический анализ сульфидированного катализатора показали, что он представляет собою пирротин — твердый раствор серы в моносulfиде железа.

Так как в наших экспериментах сульфидирование катализатора производилось за счет радиоактивного сероводорода, то образовавшийся при этом пирротин имел радиоактивный атом серы S^{35} как в моносulfиде, так и в виде свободной избыточной серы, растворенной в нем.

Можно предположить, что при подаче на катализатор водорода в смеси с нерадиоактивным серусодержащим компонентом, водород восстанавливает вначале до сероводорода (первая стадия процесса) небольшое количество непрочно связанной с решеткой FeS растворенной серы, взамен которой в решетку входит атом неактивной серы расщепившейся органической молекулы. Этим может быть и обусловлена радиоактивность сероводорода, образующегося при гидрировании неактивных органических соединений серы. Но если действительно расщепление и гидрирование органических сернистых соединений происходят на местах, отвечающих положению серы в твердом растворе, то должна существовать связь между количеством растворенной серы в пирротине и его каталитической активностью.

Представляло интерес получить при помощи меченых атомов такой пирротин, у которого изотопный состав сульфидной и растворенной серы был бы заведомо различен, например $[\text{FeS}^{35}\text{S}^{32}]$.

Для этой цели мы сульфидировали катализатор активным сероводородом, а затем для изменения изотопного состава растворенной серы проводили изотопный обмен. В первом случае через восстановленный железо-

основной катализатор при 400—450°C пропускался водород, содержащий 5% сероводорода. Сульфидирование проводилось до заметного прохода сероводорода. Затем система очищалась от избытка активного сероводорода, и на катализатор подавался водород, содержащий небольшое количество сероводорода другого изотопного состава: или неактивный S^{32} , или более высокий удельной активности, чем при основном сульфидировании. Введенный сероводород наиболее быстро обменивался прежде всего с наименее прочно связанной растворенной серой катализатора [21] по уравнению



Изотопный обмен между сероводородом и сульфидной серой катализатора идет, повидимому, гораздо медленнее.

После проведения изотопного обмена система тщательно продувалась сероводородом, катализатор охлаждался и анализировался. Общая сера определялась либо по выжиганию ее из определенной навески катализатора при 1000°C, с последующим окислением образовавшегося SO_2 до O_3 перекисью водорода и титрованием 0,01 *N* раствором щелочи, либо окислением навески катализатора со смесью Эшке при 900—1000°C для окисления всей серы до сульфат-иона. Последний затем выщелачивался водой и определялся в виде сульфата бария весовым путем. Этот же осадок использовался для определения средней активности серы пирротина. Этот метод Эшке давал обычно более точные результаты, поэтому он преимущественно и использовался в работе. Содержание сульфидной серы в пирротине определялось разложением отдельной навески катализатора соляной кислотой. Выделявшийся при этом сероводород поглощался раствором персульфатного кадмия. Последний затем либо титровался раствором перманганата для количественного определения сульфидной серы, либо подвергался специальной обработке и использовался для радиометрических измерений. О количестве растворенной в пирротине серы судилось по разности между общей и сульфидной серой.

К сожалению, мы не имели возможности определить непосредственно активность растворенной в пирротине серы. Но тот факт, что активность сульфидной серы отличалась обычно от средней активности серы катализатора, свидетельствовал о том, что наряду с сульфидной серой в катализаторе присутствовала еще сера другого изотопного состава. Действительно, при восстановлении сульфидированного катализатора водородом образовался сероводород, активность которого не соответствовала ни сульфидной, ни средней активности серы катализатора. Это дало основание предположить, что восстановление шло за счет растворенной в катализаторе серы и что активность образовавшегося сероводорода соответствовала активности растворенной серы.

Таким путем были приготовлены образцы катализаторов — пирротны с различным изотопным составом сульфидной и растворенной серы. При сульфидировании железо-хромового катализатора мы столкнулись с тем фактом, что сульфидирование катализатора идет неполно. Ни в одном случае не удалось получить катализатор, у которого все железо перешло бы в сульфид, хотя концентрация сероводорода в газе превышала равновесную для системы:



Остановка в сульфидировании железа связана, повидимому, с чисто кинетическими факторами. При сульфидировании катализатора газообразным сероводородом происходит реакция, в которой один из расходующихся компонентов и один из конечных продуктов реакции являются твердыми веществами. Особенностью таких реакций является то, что скорость

их зависит от диффузии внутрь твердого вещества. Полученные нами при сульфидировании пирротины по составу не являются еще равновесными. В процессе самого каталитического гидрирования органических сернистых соединений продолжалось еще сульфидирование, процент сульфидной серы образца № 4 возрос по сравнению с образцом № 3.

Данные по составу пирротинов, полученных путем сульфидирования железо-хромового катализатора при температуре 400—450°C, приведены в таблице.

Изотопный состав сульфидированного катализатора, продуктов его восстановления, а также продуктов гидрирования на нем органических сернистых соединений

№ образцов	Температура сульфидир., °C	Сульфидная сера		Общая сера		% раств. серы	Активность продуктов, имп./мин.	
		%	Активн. имп./мин.	%	Активн. имп./мин.		восст.	гидрирован.
1	450	23,3	560	26,1	680	2,8	—	—
2	450	23,55	580	28,3	780	4,75	1530	—
3	400	23,60	315	29,9	375	6,3	730	690
4	400	25,5	310	39,35	295	4,85	—	260, 210
5	400	27,3	1505	31,9	1390	4,6	057	400

Образцы катализатора № 1, 3 и 5 были получены при сульфидировании свежих порций железо-хромового катализатора, а образец № 2 — при повторном сульфидировании образца № 1. Катализатор образца № 3 после продолжительного гидрирования на нем нерадиоактивного тиофена приобрел состав, отвечающий образцу № 4. Приведенные в таблице данные показывают, что в катализаторе помимо сульфидной присутствует еще и растворенная сера, количество которой колеблется в разных образцах катализатора, в пределах 3—5 %, и что растворенная в катализаторе сера является более подвижной, чем сульфидная. Действительно, при повторном сульфидировании образца № 1 сульфидная сера его практически не изменилась ни по количеству, ни по активности. В то же время изотопный состав растворенной серы изменился весьма значительно: удельная активность общей серы образца № 2 возросла на 100 импульсов по сравнению с катализатором образца № 1.

После анализа катализатор образца № 2 был загружен в установку и подвергнут восстановлению водородом при 250°C. При его восстановлении был получен сероводород с активностью в 1530 имп./мин., в то время как активность сульфидной серы этого образца катализатора соответствовала 580 имп./мин. Совершенно очевидно, что восстановление шло за счет растворенной, а не сульфидной серы катализатора.

Аналогичное явление наблюдалось на образце № 3 катализатора с активностью сульфидной серы в 315 имп./мин. при средней активности всей серы в 375 имп./мин. Катализатор образца № 3 был испытан как в условиях восстановления, так и гидрирования на нем тиофена. В первом случае на катализатор поступал чистый водород, а во втором — содержащий до 2 мг/л неактивного тиофена. После достижения стационарности процесса образовавшийся сероводород улавливался и измерялась его активность. При восстановлении чистым водородом был получен сероводород с активностью 730 имп./мин. При гидрировании неактивного тиофена на этом же образце катализатора был получен сероводород с активностью 690 имп./мин., т. е. опять с активностью, на много большей, чем активность сульфидной серы, — 315 имп./мин. Анализ катализатора после этого опыта дал для активности сульфидной и общей серы те же значения, что и до опыта. Катализатор образца № 3 был затем вновь загружен в установку, и непрерывно в течение

должительного времени производилось гидрирование на нем неактивного тιοфена. При этом получали сероводород, активность которого постепенно падала: к концу испытания получили сероводород с активностью 1 имп./мин., а затем и 210 имп./мин. (см. таблицу). Средняя активность серы катализатора № 4 ниже активности сульфидной серы. Это означает, что растворенная в катализаторе сера имела активность ниже сульфидной. Именно этой растворенной сере и соответствовал по активности образовавшийся сероводород, он имел 210, а не 310 имп./мин., как следовало бы ожидать на основании активности сульфидной серы. Следует отметить и некоторое изменение в самом составе катализатора. При гидрировании тιοфена за счет растворенной серы увеличилось содержание сульфидной серы катализатора. При восстановлении катализатора образца № 5 сероводородом при 300°C образовавшийся сероводород имел активность 570 г./мин., в то время как сульфидная сера имела активность 1510 имп./мин. и в последующем гидрировании тιοфена на этом образце катализатора получен сероводород с активностью порядка 400 имп./мин., т. е. опять с активностью растворенной, а не сульфидной серы.

ВЫВОДЫ

1. Сульфидированный железо-хромовый катализатор представляет собой твердый раствор серы в моносulfиде железа.
2. Растворенная в катализаторе сера более подвижна, чем сульфидная.
3. Каталитическое гидрирование органических сернистых соединений происходит на местах, отвечающих положению растворенной серы в катализаторе. Первая стадия процесса — восстановление катализатора — идет за счет растворенной серы. Последующей стадией процесса являются расщепление органической серусодержащей молекулы и посадка серы на восстановленные участки катализатора: образующийся при восстановлении гидрировании органических сернистых соединений сероводород всегда соответствует по изотопному составу растворенной сере.
4. Можно предположить наличие связи между количеством растворенной серы в твердом растворе FeS—S и его каталитической активностью.
5. В поисках активных катализаторов для гидрирования органических сернистых соединений необходимо исследовать различные системы металл — сера, образующие твердые растворы.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
3.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

- Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальваровская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова, Журн. физ. химии, **30**, 8, 1860, 1956.
Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальваровская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова, Журн. физ. химии, **30**, 2353, 1956.
Gmelin's Handbuch d. angew. Chemie, Fe, B. k. 932, стр. 368.
C. Haagg, J. Suchsdorf, Zs. phys. Chem., **22**, 444, 1933.
C. Haagg, Nature, **91**, 114, 1933.
Е. С. Макаров. Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд-во АН СССР, 1947.
О. А. Есин, П. В. Гельд, Физ.-химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, 1950.
Ю. В. Карякин, Журн. прикл. химии, **11**, 1575, 1938.
Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 4, 1944.
H. Haraldsen, Zs. anorg. Chem., **231**, 78, 1937.
H. Haraldsen, Zs. anorg. Chem., **246**, 169, 1941.

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

1. ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКСИ СЕРЫ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В. С. Чесалова и Г. К. Борееков

Для теории приготовления катализаторов представляет существенный интерес выяснение вопроса о пределах возможного изменения удельной каталитической активности катализаторов постоянного состава. Удельной каталитической активностью мы будем называть активность, отнесенную к единице работающей поверхности каталитически активного компонента катализатора. Она может быть вычислена из результатов испытания каталитической активности, если известна поверхность катализатора, и при определении каталитической активности было исключено тормозящее влияние диффузионных процессов.

Настоящее исследование имело целью определить удельную каталитическую активность различных платиновых катализаторов в отношении реакции окисления двуокиси серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы

Массивная платина исследовалась в виде четырех образцов: платиновой проволоки диаметром 0,1 и 0,22 мм, сетки из проволоки диаметром 0,09 мм и фольги толщиной 0,2 мм. Содержание платины во всех образцах составляло 99,85%; в количестве сотых долей процента присутствовали примеси палладия, иридия, родия и железа. Перед испытанием каталитической активности образцы промывались спиртом и эфиром и прокаливались в токе воздуха при 1200°. Поверхность образцов массивной платины вычислялась с учетом коэффициента шероховатости определенного К. А. Лаптевой по величине емкости двойного слоя методом переменного тока [1]. Для проволоки коэффициент шероховатости равнялся 1,1, для фольги 1,3.

Губчатая платина готовилась спеканием в вакууме платиновой черни, полученной по методу Лева. Образец восстанавливался при 300° в токе водорода и прокаливался в вакууме при 550° в течение 60 час. Поверхность образца губчатой платины определялась А. П. Карнауховым [2] по методу БЭТ путем измерения низкотемпературной адсорбции аргона.

Платинированный силикагель готовился путем адсорбции платины силикагелем из раствора тетрамина хлористой платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Исходный силикагель имел поверхность 350 м²/г, преобладающий диаметр пор составлял 80 Å.

Навеска силикагеля заливалась аммиачным раствором тетрамина хлористой платины. Концентрация платины в растворе соответствовала желаемому содержанию платины в силикагеле. Адсорбция проводилась при комнатной температуре в течение двух недель при периодическом перемешивании. По окончании адсорбции катализатор отделялся от раствора на воронке Бюхнера, промывался дистиллированной водой и высушивался при 115°. Содержание платины в фильтрате и промывных водах определялось колориметрическим методом [3]. Результаты анализа показали, что при двухнедельной адсорбции имело место практически полное извлечение платины из раствора.

была приготовлена серия образцов платинированного силикагеля держанием платины от 0,001 до 0,5% по весу. Перед определением каталитической активности образцы прокачивались при 500° в течение 2 часа в токе воздуха и затем 2 часа в токе реакционной смеси. Поверхность платины была определена только для более концентрированных образцов, содержавших 0,2 и 0,5% платины, путем измерения хемосорбции водорода после длительной тренировки в вакууме при 600° [2].

Для ряда образцов были сняты рентгенограммы. Для платиновой проволоки, губчатой платины и платины, нанесенной на силикагель в количестве 0,2 и 0,5% по весу, на рентгенограммах были везде получены линии кристаллической платины, но разной интенсивности и ширины. Линии на рентгенограмме с платиновой проволоки имели точечное строение, с губчатой платины — линии были сплошные и тонкие, с платины на силикагеле — линии были сильно размытыми. Следует особо оговорить, что линии кристаллической платины в образцах платинированного силикагеля получались только после обработки их в токе водорода или реакционной смеси при температуре выше 300°. На рентгенограммах для образцов с содержанием платины меньше 0,2% по весу линий платины не видно вследствие очень малой их интенсивности.

На основе данных о величине удельной поверхности и ширине линий на рентгенограммах оценен средний размер кристаллов платины в различных образцах катализаторов. Сводка этих данных дана в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследованных платиновых катализаторов

Образцы	Поверхность платины $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер кристаллов, Å	Температура обработки, °C
0,2% платины на силикагеле	30	100	600
0,5% платины на силикагеле	70	100	550
Губчатая платина	0,17	16 500	550
Проволока диаметром 0,1 мм	$2,06 \cdot 10^{-3}$	—	500
» 0,2 мм	$1,02 \cdot 10^{-3}$	—	1200
Сетка из проволоки диаметром 0,09 мм	$2,26 \cdot 10^{-3}$	—	600
Фольга толщиной 0,2 мм	$6,9 \cdot 10^{-4}$	—	1200

Как видно из данных таблицы, удельная поверхность платины в исследованных катализаторах различалась почти на пять порядков. Соответственно этому в широких пределах менялся и средний размер кристаллов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Каталитическая активность платиновых катализаторов в отношении окисления двуокиси серы определялась в изотермических условиях точным методом [4]. Кварцевый контактный аппарат был снабжен электрическим нагревателем для предварительного подогрева газа. Исследование проведено смесями двуокиси серы с воздухом, содержащими от 1 до 6,5% SO_2 . Двуокись серы подавалась из баллона и промывалась концентрированной азотной кислотой. Воздух проходил систему очистки, состоявшую из масляного ловителя, ватного фильтра, активированного угля и тонкопористого силикагеля. Скорость подачи газов менялась в широких пределах в зависимости от активности исследуемых катализаторов и измерялась реометрически, заполненными серной кислотой. Анализ газа до и после контакт-

ного аппарата проводился подометрически; в зависимости от концентрации двуокиси серы в смеси применялся 0,1N или 0,01N раствор под-

Катализаторы из массивной платины загружались в контактный аппарат в виде спиралей, с целью равномерного распределения по сечению трубки и уменьшения возможности проскока. Образцы платинированного силикагеля и губчатой платины для уменьшения разогрева в результате реакции разбавлялись в 10—20 раз чистым силикагелем, который при температурах исследования не обнаружил каталитической активности в отношении данной реакции. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, расположенной внутри кварцевого чехла, проходившего по оси контактного аппарата. Замеры производились по всей длине слоя катализатора. В контрольных опытах температура дополнительно измерялась у наружной стенки контактного аппарата. Колебания температуры в слое катализатора не превышали 6°, а в большинстве опытов были значительно меньше.

Из значений концентраций двуокиси серы до и после слоя катализатора определялась степень окисления SO_2 . Константы скорости реакции вычислялись при помощи следующего кинетического уравнения [5]

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{(1-x)b - ax}{(ax)^{0,5}} \left[1 - \frac{x}{K_p (1-x) (b - ax)^{0,5}} \right],$$

где x — степень окисления двуокиси серы; τ — время соприкосновения, равное отношению объема реакционной смеси при нормальных условиях проходящего в одну секунду через контактный аппарат, к полному объему катализатора; k — константа скорости реакции, отнесенная к 1 мл объема катализатора; a — начальная концентрация двуокиси серы; b — начальная концентрация кислорода; K_p — константа равновесия реакции окисления SO_2 , вычислявшаяся при помощи выражения:

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455.$$

Удельная каталитическая активность характеризовалась константой

$$k_{\text{уд}} = \frac{k}{K},$$

где S — поверхность платины в 1 мл катализатора в 1 м².

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вычисленные из экспериментальных данных значения удельной каталитической активности при различных температурах представлены на рис. 1. Платинированные силикагели с 0,2 и 0,5 % платины исследовались в интервале температур 350—420°. Массивная платина, обладавшая меньшей активностью вследствие малой величины удельной поверхности, испытывались при более высоких температурах 420—530°. Таким образом при температуре 425—430° возможно прямое сравнение каталитической активности всех исследованных образцов. Такое сопоставление для температуры 427° дано в табл. 2 для образцов с известной поверхностью платины и в табл. 3 для остальных образцов платинированного силикагеля. В табл. 2 приведены также и найденные значения энергии активации.

Образец платинированного силикагеля с 0,2 % платины испытывался в виде зерен размером 1—2 мм в количестве 10 мл, в которых поверхность платины составляла 2850 см². Наблюдаемая энергия активации оказалась равной 24,1 ккал/моль. Близкое значение энергии активации (23,8 ккал/моль) было найдено и для платинированного силикагеля с 0,1 % платины. Для платинированного силикагеля с 0,5 % платины при испытании в виде зерен размером 1—2 мм (поверхность платины в 10 мл составляла 16 420 см²)

Таблица 2

Образцы	Поверхность 1 г Pt в 1 см ²	Константа скорости		Наблюдаемая энергия активации, ккал/моль
		на 1 г Pt k	на 1 см ² поверхности Pt × 10 ³ , k _{уд}	
Платина на силикагеле 0,1%	—	0,9·10 ³	—	23,8
Платина на силикагеле 0,2%	3,0·10 ⁵	1,1·10 ³	0,35	24,1
Платина на силикагеле 0,5%	7,0·10 ⁵	(0,7—2,8) × 10 ³	(0,10—0,40)	—
Губчатая платина	1,7·10 ³	(1,5—3,9)	(0,09—0,23)	14,8
Проволока диам. 0,1 мм	20,6	5,4·10 ⁻²	0,26	22,8
Проволока диам. 0,2 мм	10,2	4,4·10 ⁻²	0,43	—
Сетка	22,6	0,11	0,50	22,7
Фольга	6,9	0,12	1,80	—

до найдено меньшее значение наблюдаемой энергии активации, равное 3 ккал/моль, и существенно пониженные значения удельной каталитической активности. Это заставило предположить возможность влияния наблюдаемую скорость реакции внутренней диффузии. Для проверки этого предположения была измерена активность этого атинированного силикагеля и измельчении зерен до 0,2—4 мм. Удельная каталитическая активность при этом значительно повысилась и достигла уровня активности образца 0,2% платины.

Из образцов массивной платины наиболее подробно была следована платиновая проволока диаметром 0,2 мм, загруженная в количестве 15,9 г (поверхность 169 см²). Ее удельная каталитическая активность оказалась немного выше удельной активности платины на силикагеле, но весьма к ней близкой. То же значение удельной каталитической активности было найдено и у платиновой сетки (загружено для испытания 37,2 г поверхностью 828 см²). Близкой, но немного более низкой, удельной каталитической активностью обладала платиновая проволока диаметром 0,1 мм, взятая для испытания в количестве 6,1 г с поверхностью 16 см². Энергия активации окисления SO₂ на всех этих образцах составляет около 23 ккал/моль, т. е. весьма близка к энергии активации на платинированном силикагеле.

Существенно более высокая удельная активность, по сравнению с другими образцами массивной платины, была найдена у платиновой фольги, которая испытывалась в виде спиралей, расположенных вокруг чехла рмопары параллельно его оси. При таком расположении катализатора

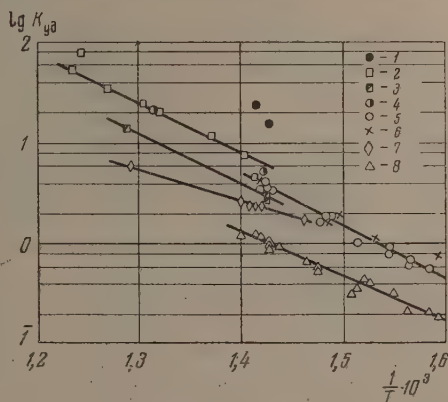


Рис. 1. 1 — платиновая жёсть; 2 — проволока диаметром 2 мм; 3 — проволока диаметром 0,1 мм; 4 — проволока диаметром 0,09 мм; 5 — 0,2% Pt-на-SiO₂, 1÷2 мм; 6 — 0,5% Pt-на-SiO₂, 0,2÷0,4 мм; 7 — губчатая платина; 8 — 0,5% Pt-на-SiO₂, 1÷2 мм

не исключена была возможность неконтролируемых перегревов части фольги, наиболее удаленных от чехла термопары. Во избежание этого фольга была нарезана на узкие полоски шириной 1,5 мм и загружена в контактную трубку в виде маленьких спиралей. Скорость реакции при этом несколько снизилась, что свидетельствовало об устранении перегревов, найденная удельная каталитическая активность оказалась все же более высокой, чем у платиновой проволоки и платины на силикагеле.

Наибольшие трудности возникли при исследовании губчатой платины. Большая внутренняя поверхность зерен губчатой платины создавала возможность перегрева и диффузионного торможения. Для устранения перегревов порошок губчатой платины разбавлялся большим количеством

Таблица 3

Концентрация платины в силикагеле в вес. %	Константа скорости	
	отнесенная к 1 мл образца	отнесенная к 1 г платины $\times 10^{-2}$
0,5	1,70	8,5
0,2	$9,9 \cdot 10^{-1}$	12,4
0,2	$9,4 \cdot 10^{-1}$	11,8
0,1	$3,6 \cdot 10^{-1}$	9,0
0,03	$9,0 \cdot 10^{-2}$	6,8
0,01	$3,2 \cdot 10^{-2}$	8,0
0,003	$1,2 \cdot 10^{-2}$	9,0
0,001	$4,7 \cdot 10^{-3}$	11,8

силикагеля. При этом, однако, трудно было достигнуть равномерного распределения зерен катализатора по сечению контактной трубки. Это приводило к плохой воспроизводимости результатов различных опытов как в отношении удельной каталитической активности (колебалась от 0,4 до 0,22 при 427°), так и в отношении наблюдаемой энергии активации (менялась от 15 до 23 ккал/моль). Пониженные значения активности и энергии активации, повидимому, связаны с непостоянством степени превращения по сечению контактной трубки, вызванным неравномерным распределением катализатора. При повышении температуры, когда степень превращения возрастает, непостоянство степени превращения по сечению приводит к более резкому снижению значений наблюдаемых констант скорости реакции, а в соответствии с этим и к снижению энергии активации. На рис. 1 нанесены результаты исследования одной из загрузок губчатой платины, подвергнутой наиболее подробному испытанию.

Для большинства образцов платинированного силикагеля не могла быть вычислена удельная каталитическая активность из-за отсутствия данных о величине поверхности платины. Для этих образцов в табл. 3 приведены значения констант скорости реакции при 427°, отнесенные к единице объема катализатора и к единице веса платины, содержащейся в образце. Для сравнения в этой же таблице приведены данные и для образцов с 0,5 и 0,2 % платины, для которых поверхность платины известна. Обращает на себя внимание приблизительно постоянное по постоянство активности, отнесенной к единице веса платины, при вариации в широких пределах концентрации платины (от 0,001 до 0,5%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее существенным выводом, вытекающим из сопоставления результатов испытания различных платиновых катализаторов, является приблизительно постоянное по постоянство удельной каталитической активности платины.

Как видно из табл. 2, константы скорости реакции, отнесенные к 1 г платины, меняются для исследованных образцов в очень широких пределах, почти на пять порядков. Несмотря на это удельная каталитическая активность, характеризуемая константой скорости реакции, отнесенной к единице поверхности платины, колеблется в сравнительно узких пределах. Весьма близки и значения энергии активации во всех случаях, когда исключены влияния внутренней диффузии и других искажающих факторов.

Удельная активность образцов массивной и дисперсной платины оказалась практически одинаковой, несмотря на резкие различия в величине кристаллов от 100 \AA до нескольких десятков тысяч \AA . Этот результат указывает, что углы и ребра кристаллов не обладают преимуществом перед гранями в отношении каталитической активности. Различная температура обработки образцов (500 и 1200°) не сказалась существенным образом на качестве поверхности в отношении ускорения каталитического окисления сернистого газа. Как известно, прогрев при высокой температуре приводит к исчезновению дефектов и деформаций кристаллической решетки, а также способствует собиранию вещества в более крупные кристаллы. Эти процессы происходят тем быстрее, чем выше температура. Можно считать, что в образцах проволоки и фольги, прокаленных при 1200° , платина обладала упорядоченной кристаллической структурой. Тем не менее удельная каталитическая активность этих образцов была того же порядка, что и у платины, нанесенной на силикагель, где возможно присутствие кристаллов размером меньше 100 \AA , а также более вероятна дефектность в их строении.

Причины несколько сниженных значений удельной каталитической активности губчатой платины уже обсуждались в предыдущем разделе. Наиболее значительно отличается от остальных образцов по величине удельной каталитической активности платиновая фольга. Возможно, что повышенные значения удельной активности фольги связаны с отличием ее химического состава от других образцов. Как показал полуколичественный спектральный анализ*, использованная платиновая фольга содержала большую примесь железа, чем проволока. В патентной литературе [5] указывается на активирующее влияние примеси железа на каталитическую активность платины в отношении реакции окисления двуокиси серы.

Для образцов платинированного силикагеля, содержащих менее $0,2\%$ платины, удельная каталитическая активность не могла быть вычислена из-за отсутствия данных о величине поверхности платины. Как видно из табл. 3, константы скорости реакции, отнесенные к 1 мл образца, возрастают с увеличением содержания платины более чем на два порядка. На рис. 2 представлена графически зависимость этой константы от содержания платины в образце в логарифмических координатах. Экспериментальные данные (кружки) удовлетворительно укладываются на прямую линию, проходящую под углом в 45° по отношению к координатным осям. Это указывает на прямую пропорциональность каталитической активности единицы объема катализаторов содержанию в них платины. Действительно, константы скорости реакции, отнесенные к 1 г платины, приведенные в последнем столбце табл. 3, приблизительно постоянны.

Как было показано выше, удельная активность различных платиновых катализаторов в отношении реакции окисления сернистого газа отличается незначительно. Каталитическая активность платины в отношении этой реакции определяется, следовательно, в основном величиной поверхности платины в единице объема. Если допустить, что этот вывод распространяется и на все образцы платинированного силикагеля, то из данных о приблизительно постоянстве каталитической активности единицы

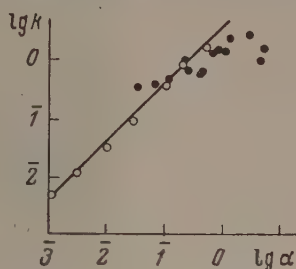


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости, отнесенной к 1 мл катализатора, от логарифма весового процента платины в образцах платинированного силикагеля

* Спектральный анализ был выполнен сотрудником Института физической химии АН СССР А. А. Батушкиным, которому авторы выражают свою благодарность.

веса платины в платинированных силикагелях непосредственно вытекает постоянство поверхности единицы веса платины в этих катализаторах, а следовательно, и постоянство размера кристаллов платины.

Для образцов платинированного силикагеля с 0,5 и 0,2 % платины было установлено кристаллическое строение платины и определен средний размер кристаллов. Постоянство каталитической активности, отнесенной к единице веса платины, показывает, что и в остальных образцах платинированного силикагеля платина находится в виде кристаллов того же среднего размера (около 100 Å). Следовательно, дисперсность платины, нанесенной на силикагель в количестве от 0,001 до 0,5 % по весу при одинаковых условиях термической обработки (500°), не зависит от концентрации платины.

Интересно сравнить наши данные по активности платинированных силикагелей с различным содержанием платины с результатами работы В. И. Шехобаловой, И. В. Крыловой и Н. И. Кобозева [6], исследовавших активность аналогичным способом приготовленных катализаторов также в отношении реакции окисления двуокиси серы. В этой работе были исследованы образцы, содержавшие от 0,032 до 5,13% платины по весу; таким образом в интервале концентраций от 0,032 до 0,5 % возможно непосредственное сопоставление результатов обеих работ. С этой целью из данных работы [6] вычислены константы скорости реакции, отнесенные к 1 мл катализатора, и нанесены на рис. 2 (треугольники). Как видно из рисунка, в указанном интервале концентраций активности платинированных силикагелей, приготовленных и исследованных в разных лабораториях, при одинаковом содержании платины весьма близки. Однако трактовка полученных результатов в работе В. И. Шехобаловой, И. В. Крыловой и Н. И. Кобозева коренным образом отличается от нашей. Для исследованного в их работе интервала концентраций платины (от 0,032 до 5,13 %) активность, отнесенная к единице веса платины, уменьшается по мере увеличения концентрации платины в катализаторе. Исходя из представлений теории активных ансамблей, авторы цитированной работы сделали отсюда вывод, что каталитическое окисление двуокиси серы происходит только на единичных атомах платины — одноатомных активных «ансамблях» — и вычислили значение активности такого «ансамбля».

Нетрудно, однако, убедиться в том, что этот вывод не согласуется с экспериментальными данными по активности платиновых катализаторов. Действительно, если бы каталитической активностью обладали только единичные «ансамбли», в отношении которых кристаллическая платина играет лишь роль инертного носителя, то активность одного «ансамбля» была бы значительно больше средней активности одного атома поверхности платины. По данным работы [6] активность одного единичного «ансамбля» при 450° составляет при пересчете по уравнению (1) в единицы, принятые в настоящей работе, $1,25 \cdot 10^{-19}$. Сравним эту величину со средней активностью одного атома поверхности платины. Чтобы исключить сомнения в определении поверхности платины, воспользуемся данными об активности массивной платины. Удельная каталитическая активность платиновой проволоки при 450°, отнесенная к 1 см² истинной поверхности, равна 0,01. Число атомов на 1 см² поверхности кристаллов платины равно $1,3 \cdot 10^{15}$. Отсюда средняя активность одного атома поверхности кристаллической платины $7,7 \cdot 10^{-18}$, т. е. в 62 раза выше активности единичного активного «ансамбля», специально постулируемого авторами работы [6] для объяснения высокой каталитической активности платины на носителях.

Результаты нашей работы показывают, что платина на силикагеле находится в кристаллическом состоянии. Высокая каталитическая активность платинированного силикагеля легко объясняется большой поверхностью тонкодисперсной кристаллической платины, устойчиво сохраняющейся на поверхности силикагеля, и не требует постулирования особых

тивных структур. Удельная каталитическая активность массивной платины и тонкодисперсной платины, нанесенной на силикагель, приблизительно одинакова.

ВЫВОДЫ

1. Исследована каталитическая активность различных платиновых катализаторов (массивная платина в виде проволоки и сетки, губчатая платина, платинированный силикагель) в отношении реакции окисления диоксида серы. Установлено, что удельная каталитическая активность,несенная к единице поверхности платины, приблизительно одинакова для исследованных катализаторов и мало зависит от размера кристаллов платины и температуры предварительной термической обработки разцов.

2. Каталитическая активность платинированного силикагеля, отнесенная к единице веса платины, остается приблизительно постоянной при изменении весовой концентрации платины в катализаторе от 0,001 до 0,5 %. Количество кристаллов платины в платинированном силикагеле не зависит, следовательно, от концентрации платины, а определяется только пористой структурой силикагеля и температурой предварительной термической обработки.

3. Энергия активации реакции окисления диоксида серы на массивной платине и платинированном силикагеле составляет около 23 ккал/моль.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
7.1.1956

ЛИТЕРАТУРА

- Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta phys. chim. URSS, 4, 819, 1936.
Г. К. Боресков, А. П. Карнаухов, Журн. физ. химии, 26, 1814, 1952.
Е. Б. Сэндел, Колориметрическое определение следов металлов, Гостехиздат, М.—Л., 1949.
Г. К. Боресков, М. А. Гуминская и В. П. Плигунов, Укр. хим. журн., 10, 446, 1935.
Герм. пат. 688915 от 8 марта 1936 г.
В. И. Шехобалова, Н. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 703, 1952.

АБСОРБЦИЯ ХЛОРИСТОГО И БРОМИСТОГО ВОДОРОДА ВОДНЫМИ
РАСТВОРАМИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. Энтелис и Н. М. Чирков

При изучении механизма гетерогенных каталитических реакций существенное значение имеет знание природы сорбционных процессов, предшествующих химической реакции. Настоящая работа выполнена в связи с изучением кинетики гидрогалогидирования олефинов в присутствии кислот. Гидрогалогидирование олефинов проводилось как гетерогенный каталитический процесс, отличаясь от классического гетерогенного катализа лишь тем, что реакция в этом случае шла не на границе раздела фаз, а в тонкой жидкой пленке кислоты, нанесенной на поверхность носителя. Место адсорбции здесь занимает растворение или сорбция реагентов в кислоте — катализаторе.

В статье рассматриваются вопросы сорбции галогидоводорода HCl и HBr кислотами. Вопрос о растворимости газов кислотного характера в неорганических кислотах очень плохо освещен в литературе. Имеется небольшое число работ по сорбции HCl , CO_2 и SO_2 в H_2SO_4 , CO_2 и HCl в водных растворах H_3BO_3 . Однако данные, приводимые в этих работах, неполны и не дают материала для обобщений, ведущих к объяснению природы этих явлений. Относительно полнее, чем другие системы, изучена сорбция хлористого водорода в серной кислоте различных концентраций. Растворимости HCl в системе H_2SO_4 — H_2O посвящен ряд работ [1—7]. В них изучался состав жидкой фазы системы HCl — H_2O — H_2SO_4 в зависимости от состава пара в широком диапазоне концентрации H_2SO_4 , при различных температурах и давлениях HCl .

Данные разных авторов сильно отличаются друг от друга и полной картины зависимости состава от давления во всем интервале p_{HCl} от 0 до 760 мм рт. ст. получить не удается.

Данные по поглощению HCl и HBr фосфорной кислотой в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение поглощения проводилось в статической установке, схема которой дана на рис. 1. Тщательно высушенные HCl и HBr абсорбировались ортофосфорной кислотой, нанесенной в виде тонкой пленки (10^{-4} — $5 \cdot 10^{-5}$ см) на гладкую поверхность насадки из плавленого кварца.

Насадка с кислотой помещалась в колбу 1, находившуюся в хорошо термостатируемой печи 8. Свободный объем колбы, измеренный с точностью $\pm 0,3\%$, составлял в разных сериях измерений 309,4; 345,0 и 350,5 см³. Колба 1 соединялась капилляром с газовой бюреткой 2 объемом 35 см³ с ценой деления 0,01 см³, газ из бюретки вытеснялся при помощи ртути. Капиллярный манометр 3 и дифференциальный манометр давали возможность измерять давление галогидоводорода в бюретке 2 и колбе 1 соответственно. Давление отсчитывалось с точностью 0,1—0,2 мм рт. ст. Перед впуском газа в колбу над пленкой кислоты устанавливалась равновесная упругость пара воды соответствующая нужной концентрации ортофосфорной кислоты при температуре T . Для вычисления упругости паров воды над ортофосфорной кислотой использовали данные И. А. Каблукова и Н. И. Загвоздкина [8] до 59% P_2O_5 и данные М. И. Вилкина [9] от 63% P_2O_5 до 72,8% P_2O_5 . При измерении сорбции некоторый объем газа забирался в бюретку 2 при давлении p и температуре T_1 и вводился в колбу 1 с объемом V_2 до достижения в ней заданного парциального давления галогидоводорода $p_{\text{гал}}$. Ра-

ость между количеством газа, впущенного в колбу 1 $N_{\text{вл}} = \frac{pV_1}{RT_1}$ и находящегося в газовой фазе $N_{\text{г.ф}} = \frac{p_{\text{гал}}V_2}{RT_2}$, дает количество абсорбированного газа $N_{\text{абс}}$:

$$N_{\text{абс}} = N_{\text{вл}} - N_{\text{г.ф}}. \quad (1)$$

Количество абсорбированного газа измерялось с точностью до $\pm 10^{-5}$ моль/г.

О понижении равновесного давления паров воды над кислотой после растворения в ней галоидоводородов. Как при кинетических, так и при абсорбционных измерениях очень важно правильно определить равновесное давление галоидоводорода над кислотой. Обычно $p_{\text{гал}}$ вычисляется по разности

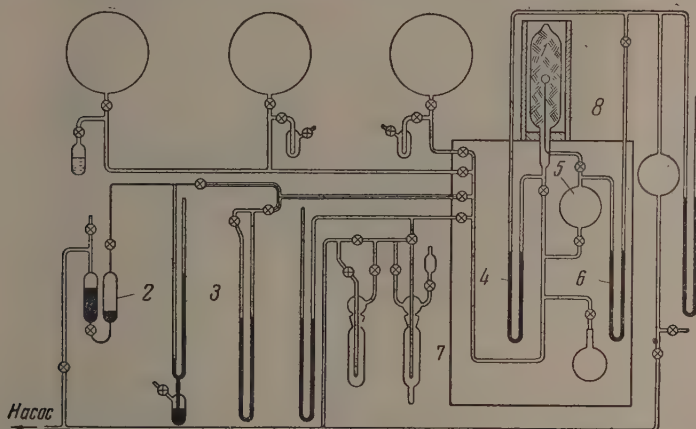


Рис. 1. Схема установки: 1 — колба с насадкой; 2 — газовая бюретка; 3 — манометр с регулируемым уровнем ртути; 4 — дифференциальный манометр; 5 — газовая пипетка для отбора проб; 6 — дифференциальный манометр при газовой пипетке; 7 — ловушка для отбора проб на анализ; 8 — электрическая печь

между суммарным давлением P и $p_{\text{H}_2\text{O}}$, причем за $p_{\text{H}_2\text{O}}$ принимается равновесное давление паров воды над пленкой кислоты до впуска галоидоводорода в реактор $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

Однако при растворении в пленке галоидоводорода происходит понижение равновесной упругости пара воды $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$. Это приводит к тому, что для определения истинного равновесного давления галоидоводорода необходимо вносить поправку в величину давления галоидоводорода, вычисленную непосредственно из разности $p_{\text{гал}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

Ввиду того что эти вопросы не освещены в литературе, мы провели ряд отдельных измерений состава газовой фазы в системе $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ при 50, 70, 100 и 120° С. Состав газовой фазы был определен для растворов, содержащих 81,5; 83,0; 86,6; 90,0 и 99,5 вес. % H_3PO_4 при $p_{\text{гал}}$ от 50 до 500 мм рт. ст. Количество кислоты в опытах было равно 1,26 г в расчете на 100% H_3PO_4 .

Для отбора проб из газовой фазы в колбу 1 (рис. 1) был введен тонкий капилляр, соединенный с газовой пипеткой 5, снабженной ртутным манометром 6. Колба, пипетка, манометр, краны и коммуникации находились в шкафу при одной температуре. Сначала в колбе устанавливалась равновесная упругость пара воды $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$, затем впускался галоидоводород до достижения заданного суммарного давления P . После установления равновесия в пипетку 5 (объем V') быстро впускалась порция газа

Таблица 1

Данные по анализу состава газовой фазы в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$

$t, ^\circ\text{C}$	Вес. % P_2O_5	Вес. % H_3PO_4	$p^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$ мм рт. ст.	p_{HCl} мм рт. ст.	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ мм рт. ст.	$p_{\text{HCl}}^{\text{ист}}$ мм рт. ст.	$\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ мм рт. ст.	Относит. поправка % к p_{HCl}
50	59,0	81,5	15,9	200,0	12,7	203,2	3,2	1,6
50	67,4	93,1	5,5	201,7	5,5	201,7	~0	~0
70	60,6	83,7	35,0	206,5	27,1	214,4	7,9	3,8
70	63,5	87,7	25,0	199,8	22,0	202,8	3,0	1,5
70	72,0	99,5	3,0	200,2	3,0	200,2	~0	~0
70	67,8	93,6	12,0	197,2*	12,0	197,2	~0	~0
70	72,0	99,5	3,0	200,8*	3,0	200,8	~0	~0
100	59,0	81,5	164	59,0	151,7	71,3	12,3	20,8
100	59,0	81,5	164	100,8	147,1	117,7	16,9	16,8
100	59,0	81,5	164	201,6	141,4	224,2	22,6	11,2
100	59,0	81,5	164	201,7	139,4	226,3	24,6	12,2
100	59,0	81,5	164	302,5	137,2	329,3	26,8	8,9
100	59,0	81,5	164	479,0	137,9	505,1	26,1	5,5
100	60,0	83,0	139	200,9	121,0	218,9	18,0	8,9
100	62,7	86,6	93	49,5	90,2	52,3	2,8	5,7
100	62,7	86,6	93	100,0	89,0	104,0	4,0	4,0
100	62,7	86,6	93	203,9	85,2	211,7	7,8	3,8
100	62,7	86,6	93	504,5	81,8	515,7	11,2	2,2
100	65,2	90,0	70	201,0	67,3	203,7	2,7	1,4

*Данные относятся к системе $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$.

из колбы 1 до давления p . Газ из пипетки вымораживался в ловушке 7 с последующим поглощением водой. Содержание галоидоводорода в пробе определялось титрованием щелочью. Зная общее количество отобранного в пипетку газа $N = pV/RT$ и количество галоидоводорода $N_{\text{гал}}$, определенное титрованием, можно найти число молей воды: $p_{\text{гал}}^{\text{ист}} = N - N_{\text{гал}}$. Откуда истинное парциальное давление галоидоводорода в колбе

$$p_{\text{гал}} = P \frac{N_{\text{гал}}}{N} \quad (2)$$

и давление воды

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = P \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N} \quad (3)$$

Нетрудно показать, что дополнительное поглощение воды из газовой фазы пленкой кислоты из-за растворения в ней HCl незначительно меняет концентрацию H_3PO_4 .

Так, например, в наименее выгодном случае при поглощении пленкой, содержащей 1 ± 80 % H_3PO_4 , 30 мм рт. ст. паров воды из колбы объемом 400 см³ при 50° С концентрация исходной кислоты изменится на 0,46 вес. %.

Результаты опытов представлены в табл. 1. На рис. 2 дана зависимость $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ от p_{HCl} при 100° С для 81,5 и 86,6 % H_3PO_4 (59 и 62,7 % P_2O_5). С ростом p_{HCl} кривые стремятся к насыщению, удовлетворительно следуя эмпирическому закону $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}} = A p_{\text{HCl}}/1 + B p_{\text{HCl}}$ (сплошные линии на рисунке). Например, для 86,5 % H_3PO_4 $A = 6,8 \cdot 10^{-2}$ и $B = 4,1 \cdot 10^{-3}$ мм⁻¹. Как видно из последнего столбца табл. 1, максимальные поправки к p_{HCl} следует вносить при $p_{\text{HCl}} = 50-100$ мм рт. ст. на 81,5—86,6 % H_3PO_4 при 100° С. С ростом p_{HCl} относительная величина поправки падает. Поправка также резко падает с увеличением концентрации H_3PO_4 (уменьшение $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$). На рис. 3 показана зависимость

Таблица 2 (продолжение)

100° C				120° C				140° C				160° C			
72% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 13,0 мм рт. ст.		67,4% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 50 мм рт. ст.		62,7% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 83 мм рт. ст.		59,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 164 мм рт. ст.		72,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 30 мм рт. ст.		72,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 70 мм рт. ст.		72,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 141 мм рт. ст.			
pHCl мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	pHCl мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	исп pHCl мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	исп pHCl мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	pHCl мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	pHCl мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	pHCl мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г		
88,2	0,14	12,9	0,02	26,9	0,15	29,5	0,45	25,5	0,51	25,1	0,04	26,0	0,03	22,3	0,03
90,0	0,13	22,9	0,04	53,0	0,34	59,3	0,73	49,5	0,89	61,5	0,10	113,3	0,15	62,2	0,08
178,6	0,28	32,5	0,09	107,5	0,47	116,8	1,07	100,0	1,35	153,3	0,21	171,0	0,23	67,0	0,10
178,9	0,27	42,7	0,12	209,8	0,80	172,2	1,34	151,5	1,68	246,8	0,33	228,0	0,30	111,4	0,14
269,7	0,40	52,9	0,15	310,4	1,04	225,2	1,56	202,0	1,94	337,0	0,46	282,7	0,40	168,2	0,22
358,5	0,54	102,0	0,27	413,2	1,20	277,4	1,75	252,5	2,16	426,6	0,58	378,0	0,51	202,9	0,27
448,0	0,68	201,5	0,51	513,6	1,49	326,0	1,94	300,0	2,36	521,5	0,68	472,5	0,63	227,5	0,31
538,3	0,82	297,5	0,67			376,7	2,07	350,0	2,52	612,7	0,80	571,5	0,76	269,2	0,36
627,5	0,96	401,0	0,92			428,0	2,28	401,0	2,72	707,9	1,03	669,8	0,87	334,2	0,44
716,6	1,15	482,2	1,09			496,2	2,47	469,0	2,92					407,3	0,53
						527,2	2,49	500,0	2,93					504,3	0,65
														607,3	0,79

* $N_{абс}$ вычислено без учета изменения p_{H_2O} и p_{HCl} при растворении хлористого водорода в ортофосфорной кислоте.

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ при 100°C и $p_{\text{HCl}} = 200$ мм рт. ст. Как видно из рис. 3, даже при $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 60$ мм рт. ст. (91,7% H_3PO_4) можно пренебречь поправкой на изменение p_{HCl} .

Абсорбция хлористого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты. Было изучено поглощение сухого хлористого водорода при 50, 60, 70, 80, 100, 120, 140 и 160°C водными растворами ортофосфорной кислоты с 72,0; 67,4 и 62,7 и 59,0 вес. % P_2O_5 . Здесь и в дальнейшем концентрация фосфорной кислоты будет выражаться в вес. % P_2O_5 . Кислота в разных опытах бралась в количестве

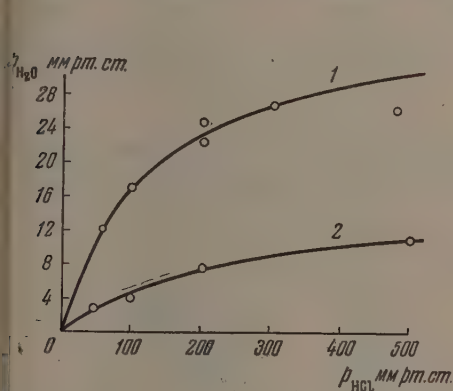


Рис. 2. Изменение упругости воды $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ над ортофосфорной кислотой с 1—59,0% и 2—2,7% P_2O_5 при поглощении ею хлористого водорода $p_{\text{HCl}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}}^0$

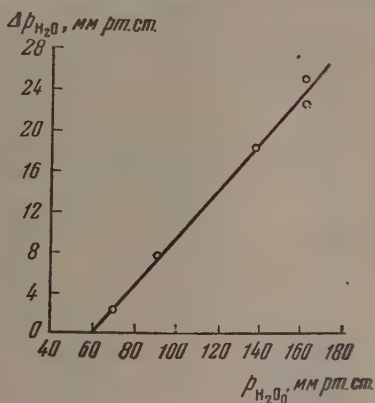


Рис. 3. Зависимость изменения $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ от абсолютной величины равновесной упругости паров воды над исходной ортофосфорной кислотой $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$

,8—1,2 г в расчете на 100% H_3PO_4 . Данные по поглощению хлористого водорода представлены в табл. 2.

Количество абсорбированного газа $N_{\text{абс}}$ выражено в числе миллимолей, растворенных в 1 г содержащейся в пленке 100% H_3PO_4 , даже если поглощение велось на кислоте другой концентрации. $N_{\text{абс}}$ вычислялось по формуле (1), причем при вычислении $N_{\text{г.ф.}}$ брались $p_{\text{HCl}}^{\text{ист}}$, вычисленные на основе рис. 2. На рис. 4 показаны некоторые из полученных изотерм абсорбции. Для наглядности здесь приведены изотермы абсорбции на кислоте с 59% P_2O_5 , вычисленные с учетом поправки на $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ (кривая 4) без нее (кривая 5). Например, при $p_{\text{HCl}} = 200$ мм рт. ст. $N_{\text{абс}}$ отличаются примерно на 25%. За неимением достаточно полных данных для $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ при 50 и 70°C для этих температур они вычислены без учета поправок. Однако для известных точек при $p_{\text{HCl}} = 200$ мм рт. ст. в первом случае $N_{\text{абс}}$ различаются всего на 2,5%, во втором — на 5,5%. Изотермы на кислоте с 72,0% P_2O_5 при всех температурах имеют почти линейный характер и могут быть удовлетворительно описаны законом Генри $N_{\text{абс}} = A p_{\text{HCl}}$, но поглощение хлористого водорода превышает требуемое по закону Рауля, причем разница увеличивается с ростом температуры.

Сравним полученные на опыте коэффициенты Генри A для 50 и 100°C с коэффициентами Генри для идеального раствора ($A_{\text{ид}} = 1/p_{\text{H}}$).

Равновесные насыщающие давления пара над жидким хлористым водородом (p_{H}) равны для 50 и 100°C соответственно $6,05 \cdot 10^4$ и $1,4 \cdot 10^5$ мм рт. ст. (последняя величина для температуры выше критической найдена

экстраполяцией). Отсюда $A_{\text{ид}}^{50^\circ\text{C}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^{-1}$ и $A_{\text{ид}}^{100^\circ\text{C}} = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^{-1}$. На опыте при $[N'_{\text{абс}}] = \text{моль/г}$ получено $A_{\text{ид}}^{50^\circ\text{C}} = 2,48 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мм.г}$ и $A_{\text{ид}}^{100^\circ\text{C}} = 1,53 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мм.г}$. Выражая количество абсорбированного хлористого водорода через молярные доли $x = \frac{N_{\text{абс}}}{N_{\text{абс}} + 10^{-2}}$ и пренебрегая $N_{\text{абс}}$

по сравнению с 10^{-2} , получим $A_x = A/10^{-2}$, где $[A_x] = \text{мм}^{-1}$. Опытные значения $A_x^{50^\circ\text{C}} = 24,3 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^{-1}$ и $A_x^{100^\circ\text{C}} = 15,3 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^{-1}$, т. е. при 50°C поглощение в 14 раз больше, чем по идеальному закону, а при 100°C

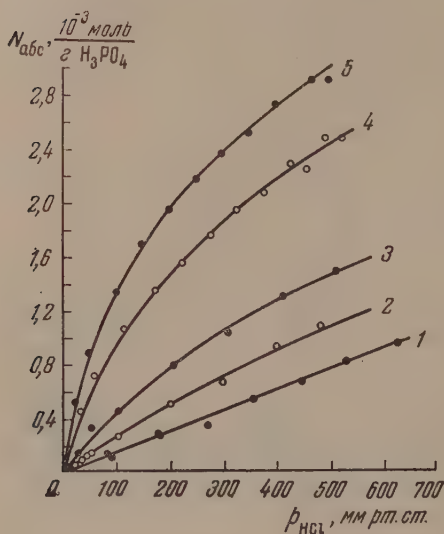


Рис. 4

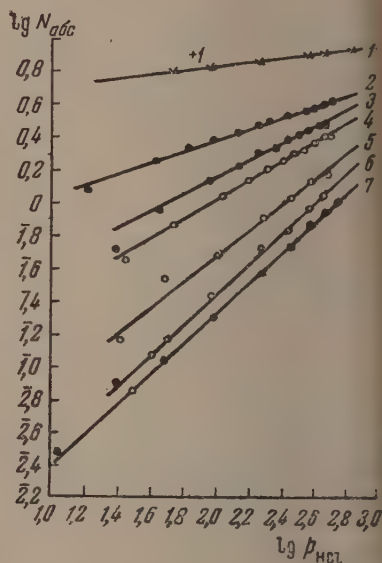


Рис. 5

Рис. 4. Изотермы абсорбции хлористого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты разных концентраций при 100°C . 1—72,0% P_2O_5 ; 2—67,4% P_2O_5 ; 3—62,7% P_2O_5 ; 4—59,0% P_2O_5 ; 5—59,0% P_2O_5 (см. сноску к табл. 2)

Рис. 5. Анаморфозы изотерм абсорбции хлористого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты: 1 — вода, при 0°C (по данным Роско и Диттмара [10]); 2—59,0% P_2O_5 , при 50°C ; 3—59,0% P_2O_5 , при 100°C (см. сноску к табл. 2); 4—59,0% P_2O_5 , при 100°C ; 5—62,7% P_2O_5 , при 100°C ; 6—72,0% P_2O_5 , при 70°C ; 7—72,0% P_2O_5 , при 80°C

в 21 раз. При растворении HCl в H_2SO_4 также наблюдается отклонение от закона Рауля, но в другую сторону. Так, по данным Коппадоро [1] молярная доля HCl в H_2SO_4 при 70°C и $p_{\text{HCl}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ равна для 83,5% H_2SO_4 — $5 \cdot 10^{-4}$ и для 68% H_2SO_4 — $6 \cdot 10^{-3}$, хотя по идеальному закону молярная доля $x^{70^\circ\text{C}} = 760 \cdot 1,14 \cdot 10^{-5} = 8,7 \cdot 10^{-3}$. Следует отметить, что, судя по литературным данным, абсорбционная способность серной кислоты по отношению к хлористому водороду ниже, чем у ортофосфорной кислоты. Например, по данным Чупра [4] 98,4% H_2SO_4 при 60°C и $p_{\text{HCl}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ поглощает всего лишь $1,7 \times 10^{-5} \text{ моль/г}$, тогда как 99,5% H_3PO_4 при этих же условиях поглощает $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$ (экстраполировано к $p_{\text{HCl}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ по данным табл. 2). Только примерно при 65% H_2SO_4 поглощение HCl становится равным поглощению в 99,5% H_3PO_4 .

При уменьшении концентрации P_2O_5 изотермы абсорбции начинают отклоняться от линейности и следуют закону

$$N_{\text{абс}} = Ap^n, \quad (4)$$

где $n \leq 1$. Отклонение от закона Генри указывает на то, что при разбавлении кислоты возрастает доля ионизованного хлористого водорода, причем растворенный HCl начинает существенно менять термодинамическую активность протонов среды.

Все без исключения изотермы удовлетворительно описываются уравнением (4). На рис. 5 показано несколько логарифмических анаморфоз изотерм абсорбции. Прямая 1 с $n = 0,1$ построена по данным Роско и Диттмара [10] для поглощения хлористого водорода водой.

Таблица 3

Значения параметров A и n в уравнении, связывающем количество абсорбированного хлористого водорода в ортофосфорной кислоте с давлением HCl

$t, ^\circ C$	Вес. % P_2O_5	n	$A, \frac{\text{моль}}{\text{г } 100\% H_3PO_4}$	$t, ^\circ C$	Вес. % P_2O_5	n	$A, \frac{\text{моль}}{\text{г } 100\% H_3PO_4}$
50	72,0	0,89	$4,9 \cdot 10^{-6}$	100	72,0	1,0	$1,53 \cdot 10^{-6}$
	67,4	0,43	$1,56 \cdot 10^{-4}$		67,4	0,92	$3,71 \cdot 10^{-6}$
	59,0	0,32	$4,26 \cdot 10^{-4}$		62,7	0,79	$1,12 \cdot 10^{-5}$
70	72,0	0,95	$2,69 \cdot 10^{-6}$		59,0*	0,58	$6,75 \cdot 10^{-5}$
	62,2	0,56	$1,26 \cdot 10^{-4}$	122	59,0	0,51	$1,26 \cdot 10^{-4}$
80	72,0	0,905	$3,09 \cdot 10^{-6}$		72,0	1,0	$1,34 \cdot 10^{-6}$
					72,0	1,0	$1,33 \cdot 10^{-6}$
				140	72,0	1,0	$1,31 \cdot 10^{-6}$
				160	72,0	1,0	$1,31 \cdot 10^{-6}$

* $N_{\text{абс}}$ вычислено без учета изменения p_{H_2O} и p_{HCl} при растворении хлористого водорода в ортофосфорной кислоте.

В табл. 3 приведены значения величин A и n для изотерм абсорбции HCl .

Уравнение (4), которым описывается абсорбция хлористого водорода пленкой ортофосфорной кислоты, часто встречается в адсорбционной литературе под названием уравнения Фройндлиха. С точки зрения теории адсорбции факт применимости уравнения Фройндлиха служит признаком того, что имеет место энергетическая неоднородность поверхности [11].

Когда впервые была дана такая трактовка природы закона Фройндлиха, появились указания на то, что к тому же типу изотерм может привести адсорбция на однородных поверхностях, но с осложняющими явлениями, например диссоциацией молекул адсорбата. Однако тогда же был дан ряд критериев [12], пользуясь которыми можно отличить адсорбцию на неоднородных поверхностях от других типов адсорбции: например отклонения n в уравнении [4] от 0,5, рост n с температурой, падение изостерической теплоты с заполнением и др. Хотя в описываемом случае абсорбции HCl в пленке не могут быть применены представления теории адсорбции на неоднородных поверхностях, можно наблюдать выполнение всех «необходимых» критериев. Здесь не место подробно касаться сходства наблюдаемых явлений с обычными признаками адсорбции на неоднородных поверхностях, но само наличие такого факта говорит о том, что, видимо, трактовка изотерм типа Фройндлиха с точки зрения неоднородности поверхности не всегда оправдана, особенно в случае адсорбции газов кислого и основного характера (HCl , HBr , SO_2 , CO_2 , NH_3 и др.) на окислах и солях, когда наблюдаемые явления могут быть объяснены с позиций теории растворов.

Из полученных данных (табл. 2) видно, что при неизменном парциальном давлении хлористого водорода $N_{\text{абс}}$ резко растет с разбавлением фосфорной кислоты (рост $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$). На рис. 6 дана зависимость $N_{\text{абс}}$ от $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ для $p_{\text{HCl}}^{\text{ист}} = 200$ и 300 мм рт. ст. при 100°C . Теплота абсорбции хлористого водорода ортофосфорной кислотой, по смыслу, должна быть, во всяком случае, больше теплоты его конденсации, равной -3860 кал/моль. На самом же деле вычисленная видимая изобарическая теплота абсорбции $\Delta H_{\text{абс}}$ (при выполнении закона Генри равна изостерической) составляет ~ -2700 кал/моль

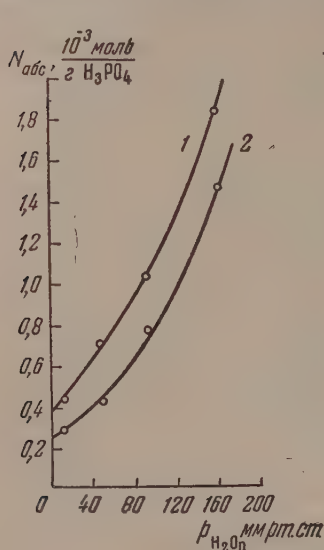


Рис. 6

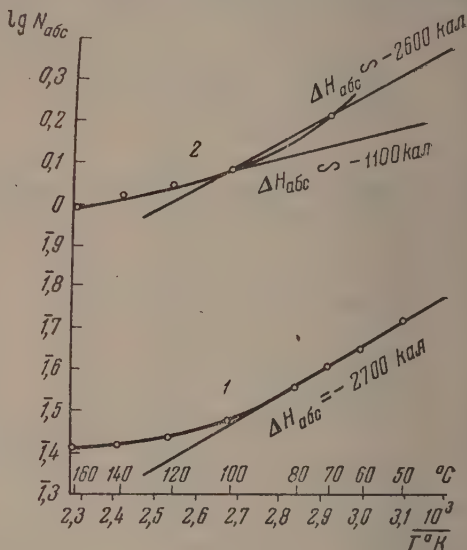


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость количества хлористого водорода абсорбированного ортофосфорной кислотой $N_{\text{абс}}$ от упругости пара воды над исходной кислотой $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$. 1 — $p_{\text{HCl}}^{\text{ист}} = 300$ мм рт. ст.; 2 — $p_{\text{HCl}}^{\text{ист}} = 200$ мм т. ст.

Рис. 7. График для вычисления изобарических теплот абсорбции ($\Delta H_{\text{абс}}$). 1 — HCl ; 2 — HBr 99,5% ортофосфорной кислоты (72,0% P_2O_5) при $p_{\text{HCl}} = 200$ мм рт. ст. и $p_{\text{HBr}} = 200$ мм рт. ст.

(рис. 7). Причем с ростом температуры вычисленная из графика величина $\Delta H_{\text{абс}}$ становится близкой к нулю. Из рис. 7 видно, что абсорбция HCl в 99,5% H_3PO_4 не следует уравнению Клаузиуса — Клапейрона, и найденная теплота не является истинной. Это служит обычно признаком того, что наряду с растворением при повышении температуры имеет место новое химическое взаимодействие абсорбата с абсорбентом. Наиболее вероятно предположить, что с ростом температуры хлористый водород начинает взаимодействовать с H_3PO_4 , образуя POCl_3 по реакции:



Хотя относительно этой реакции в литературе сведений нет, известно [13], что сухой хлористый водород взаимодействует с P_2O_5 с образованием POCl_3 . Имеются данные о теплоте обратной реакции — гидролиза POCl_3 — в разбавленных водных растворах [14, 15]. Имеющиеся табличные данные о теплотах образования веществ, входящих в равновесие написанной реакции, позволяют произвести для нее расчет теплоты и, таким образом, оценить нижний предел ее энергии активации. При вычислении теплоты

Данные по абсорбции бромистого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты

[illegible]

Таблица 4 (продолжение)

100° C		120° C		140° C		160° C	
72,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 13,0 мм рт. ст.		72,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 31,0 мм рт. ст.		72,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 70,0 мм рт. ст.		72,0% P ₂ O ₅ , p _{H₂O} ⁰ = 141 мм рт. ст.	
p _{HBr} мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	p _{HBr} мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	p _{HBr} мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г	p _{HBr} мм рт. ст.	10 ³ N _{абс} моль/г
73,0	0,51	79,5	0,44	77,6	0,52	87,0	0,45
149,5	0,93	163,0	0,81	165,0	0,87	174,0	0,88
225,5	1,38	239,5	1,33	248,0	1,30	262,5	1,29
302,0	1,82	320,0	1,77	332,0	1,70	350,2	1,70
379,0	2,23	402,0	2,18	415,6	2,12	441,0	2,12
456,0	2,64	483,0	2,60	500,0	2,53	528,5	2,51
537,0	3,03	564,5	3,02	585,5	2,93	615,5	2,93
613,6	3,48	647,0	3,42	670,5	3,33		

образования воды в 100 % H₃PO₄ необходимо учесть теплоту растворения воды ΔH_s в бесконечно разбавленном растворе в 100% H₃PO₄. Найденное $\Delta H_s = -2370$ кал/моль было получено экстраполяцией данных по теплотам разбавления жидкой H₃PO₄ водой [16] при помощи эмпирической формулы:

$$\Delta H_s = \frac{5440 m}{2,29 + m} \text{ кал/моль,}$$

где m — число молей H₂O на 1 моль H₃PO₄. Расчет теплоты реакции дает эндотермику $\Delta H_R = 22000$ кал/моль, т. е. энергии активации $E \geq 22000$ кал/моль. Естественно, что при температурах этот процесс практически не идет и начинает сказываться только при 100—120° C.

В случае адсорбции такое явление наблюдается, когда наряду с вандер-ваальсовой имеет место активированная адсорбция. Разбавление H₃PO₄, как и следовало ожидать, ведет к росту $\Delta H_{\text{абс}}$ и при 59% P₂O₅, $\Delta H_{\text{абс}} = -4000$ кал/моль (вычислено по двум точкам для 50 и 100° C). При растворении HCl в 96 % H₂SO₄ изобарическая теплота, вычисленная нами из данных Чупра, равна — 2800 кал/моль (вычислено по семи точкам). Изобарическая теплота для 75,2% H₂SO₄ равна — 5660 кал/моль.

Адсорбция бромистого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты. В литературе имеются данные о поглощении HBr в воде и в насыщенных растворах солей. Работы, касающиеся поглощения HBr, в системе H₂O — H₃PO₄ отсутствуют. Характер поглощения HBr фосфорной кислотой близок к поглощению HCl. Измерена адсорбция HBr фосфорной кислотой, содержащей 72,8; 72,0; 70,0; 67,8 и 65,9% P₂O₅ при 70, 100, 120, 140 и 160° C. Из табл. 1 видно, что для 67,8 % P₂O₅ (p_{H₂O} = 12 мм рт. ст.) понижением p_{H₂O} вследствие растворения HBr в кислоте можно пренебречь. Это дает право считать, что при всех концентрациях H₃PO₄ выше 67,8% P₂O₅ $p_{\text{HBr}} = p_{\text{HBr}}^{\text{ист}}$.

В табл. 4 приведены результаты измерения адсорбции HBr раствора-

ни ортофосфорной кислоты. Как видно из табл. 4, количество абсорбированного HBr примерно в четыре раза превышает $N_{\text{абс}}^{\text{HCl}}$ при одинаковых условиях. Изотерма поглощения HBr в H_3PO_4 с 72% P_2O_5 , начиная с 0°C , следует закону Генри. При меньших концентрациях P_2O_5 , так же как и для HCl , изотермы хорошо описываются уравнением (4).

При абсорбции HBr , $\Delta H_{\text{абс}}$ тоже убывает с ростом температуры от -2600 до -1100 кал/моль. Однако уменьшение теплоты не происходит так резко, как в случае HCl . На рис. 7 дан график для вычисления $\Delta H_{\text{абс}}$. Найденная теплота меньше теплоты конденсации HBr , равной -4200 кал/моль.

ВЫВОДЫ

1. Изучена абсорбция хлористого и бромистого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты различных концентраций в интервале $0-160^\circ\text{C}$ при давлениях до 760 мм рт. ст.

2. Найдено, что изотермы абсорбции описываются уравнением $N_{\text{абс}} = A p^n$, причем $n \leq 1$.

3. Изобарические теплоты абсорбции HCl и HBr ($\Delta H_{\text{абс}}$) на 99,5% I_3PO_4 (72,0% P_2O_5) уменьшаются с ростом температуры. $\Delta H_{\text{абс}}^{\text{HCl}}$ меняется от -2700 до ~ 0 в интервале $50-160^\circ\text{C}$ и $\Delta H_{\text{абс}}^{\text{HBr}}$ от -2600 до -1100 в интервале $70-160^\circ\text{C}$.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Corradogio, Gazz. chim. Ital., 39, II, 616, 1909.
2. V. Šupr, Rec. trav. chim., 44, 478, 1925.
3. V. Šupr, Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk, 63, 16, 1925.
4. V. Šupr, Rec. trav. chim., 47, 55, 67, 1928.
5. Г. П. Лучинский, А. И. Лихачева, Журн. физ. химии, 11, 199, 1937.
6. Г. П. Лучинский, Журн. физ. химии, 13, 1340, 1939.
7. А. В. Сторонкин, М. П. Сусарев, Вестн. ЛГУ, № 6, 119, 1952.
8. И. А. Каблуков, Н. И. Загвоздкин, Труды НИУИФ, № 110, 4, 1933.
9. М. И. Винник, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1953.
10. Н. Е. Roscoe, W. D. Dittman, Ann., 112, 327, 1859.
11. С. З. Рогинский, Абсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 270.
12. То же, стр. 225.
13. G. H. Bailey, C. J. Fowler., Journ. Chem., Soc., 53, 755, 1888.
14. J. Thomsen, Thermochem. Untersuch., 4, 372.
15. E. Neale, L. T. D. Williams, Journ. Chem. Soc., 4535, 1952.
16. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 375.

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

1. О СИНТЕЗЕ ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ H_2O_4 ПРИ ПОМОЩИ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов и Е. Н. Еремин

В последнее время в литературе вновь возник вопрос о существовании высшей перекиси H_2O_4 , о ее примеси к обычной перекиси и т. п. [1—5]. Реальность радикала HO_2 , допускаемого в качестве промежуточного продукта при синтезе перекиси водорода из диссоциированного в разряде водяного пара [6, 7], а также при каталитическом разложении H_2O_2 [8] повидимому, не подлежит сомнению. Но отвечающая ему высшая перекись H_2O_4 , которую можно мыслить как результат ассоциации двух радикалов HO_2 :



до сих пор достоверно не установлена.

В 1951 г. [7], путем бомбардировки атомарным водородом 100%-ного жидкого озона, сконденсированного при температуре -196°C на стенках стеклянного реактора, нами было получено вещество стехиометрического состава H_2O_4 . Атомарный водород выводился при давлении 0,5 мм из трубки Вуда и пускался в реактор с жидким озоном.

Исходн. кол-во озона в молях $\times 10^{-4}$	Скор. про- тока в л/час	Образовалось			Конц. оставш. H_2O_2 , вес. %	Конц. получ. H_2O_2 , вес. %	моль O_2 моль H_2O_2	Общес пре- вращ. озона**
		H_2O_2 , в молях $\times 10^{-4}$	O_2^* , в молях $\times 10^{-4}$	H_2O , в молях $\times 10^{-4}$				
106	3,0	32	30	125	32,6	48,2	0,94	78,5
112	3,0	35	37	131	33,6	50,2	1,06	82,0
112	3,0	37	37	140	33,6	49,2	1,00	85,6

* При разложении.

** В расчете на кислород.

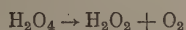
В результате взаимодействия темносиняя пленка жидкого озона превращалась в прозрачное стекловидное вещество, слегка окрашенное не полностью прореагировавшим озоном в голубоватый цвет.

При нагревании ловушки приблизительно до температуры -115°C стекловидное вещество начинало бурно разлагаться, а затем плавиться, причем скорость разложения резко возрастала. При разложении выделялся кислород, и в ловушке оставался 32—33%-ный водный раствор перекиси водорода H_2O_2 , что отвечает приблизительно 50%-ному раствору высшей перекиси H_2O_4 .

Экспериментальные данные, полученные при бомбардировке жидкого озона атомами водорода в течение 150 мин., при силе тока 0,135 А и давлении

0,5 мм рт. ст., приведены в таблице. Наиболее характерным результатом является то, что молярное отношение выделяющегося при разложении кислорода к образующейся перекиси было постоянным и равным приблизительно единице (см. таблицу).

Это, по нашему мнению, свидетельствует об образовании при взаимодействии жидкого озона с атомарным водородом высшей перекиси водорода H_2O_4 , которая, разлагаясь, дает кислород и всю находимую перекись водорода:



Дальнейшие результаты по реакции между жидким озоном и атомарным водородом будут изложены в следующих сообщениях.

ВЫВОДЫ

В опытах, проведенных в 1951 г. путем взаимодействия атомарного водорода с жидким озоном, было получено вещество стехиометрического состава H_2O_4 , которое, разлагаясь при температуре около -115°C , давало более чем 30%-ный водный раствор перекиси водорода H_2O_2 с эквивалентным выделением кислорода.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 593, 1952.
2. П. М. Стадник, Журн. физ. химии, 28, 577, 1954.
3. К. Е. Миронов, Журн. физ. химии, 28, 2253, 1954.
4. J. D. McKinley, D. Carvin, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 22, 5802, 1955.
5. А. П. Пурмаль, Журн. физ. химии, 29, 846, 1955.
6. К. М. Geib, R. Hartesck, Ber., 65, 1550, 1932.
7. Л. И. Некрасов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1951.
8. E. Abel, Monatsch. Chem., 84, 419, 1953.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ

С. И. Папко и Л. А. Николаев

Ранее [1] нами было дано описание установки для исследования кинетики быстро текущих химических реакций струйным методом.

В отличие от известных установок [2—6], в предложенной нами конструкции можно было поворотом регулировочного крана 4 (рис. 1) в широких пределах изменять концентрацию реагирующих растворов, что облегчает и ускоряет исследование.

Вследствие отсутствия гидродинамической связи между растворами до смешения, соотношение объемов (а следовательно, и концентраций) можно поддерживать с достаточной точностью. Благодаря тому что склянки Вульфа являются сосудами Мариотта, полностью устраняется неравномерность истечения реагирующих жидкостей.

Более чем полугодовая работа на подобной установке подтвердила указанные выше преимущества предложенной нами конструкции и вместе с тем позволила на основе полученного опыта внести некоторые существенные изменения в конструкцию установки. Эти изменения коснулись устройства и расположения регулировочных кранов 4 и реакционных трубок 3. Удалось установить наиболее благоприятные условия смешивания реагирующих растворов и измерить скорость движения жидкости в реакционной трубке 3 непосредственно (не только расчетным путем) при помощи датчиков и электросекундомера.

В установке, описанной в [1], краны 4, регулирующие расход жидкостей, помещались примерно посередине сифонной трубки 2 (рис. 1). При заполнении жидкостью сифонных трубок 2 под краном 4 обычно оставался пузырек воздуха, изменявший скорость движения жидкости в сифонной трубке 2; избавиться от него было довольно затруднительно. Применение неводных растворителей (например, четыреххлористого углерода), вязкость которых значительно меньше вязкости воды, приводило к тому, что удержат их в нижней части сифонной трубки 2 ниже крана 4 (рис. 1) не представлялось возможным. Эти обстоятельства вызвали необходимость изменения расположения кранов 4, а также их конструкции. В новой установке краны 4 сделаны из трехходовых, и расположены они в том месте, где припаяна манометрическая трубка 6 (рис. 1 и 2). Пробка трехходового крана подверглась переделке. Вместо имевшегося Т-образного отверстия сделан сплошной ход, занимающий половину тела пробки (рис. 3). Манометрическая трубка 6 припаявается непосредственно к средней трубке трехходового крана. Такая конструкция сделала излишним верньер 5. Необходимый расход жидкости достаточно быстро и точно можно установить краном новой конструкции без применения верньера (рис. 2).

Важнейшим условием успешной работы на установке является смешивание реагирующих растворов. Это имеет решающее значение и для протекания реакции и для начала наблюдения за ее ходом. Первые установки имели специальные камеры смешения, сложные по конструкции и, конечно, по выполнению (см. [7]). Правда, в дальнейшем от них отказались и сами конструкторы.

Оптимальные условия перемешивания растворов устанавливались наблюдением взаимодействия водных растворов метилоранжа и кислоты. Для неводных растворителей мы применяли растворы метилового красного и хлористого водорода в четыреххлористом углероде. Изменение окраски индикатора в том и другом случае можно считать практически мгновенным.

Оказалось, что перемешивание было наилучшим тогда, когда струя из одной сифонной трубки 2 направлялась точно на струю жидкости из другой сифонной трубки 2, после чего смесь попадала в реакционную трубку 3. Необходимо подчеркнуть, что даже небольшое смещение одной струи относительно другой значительно ухудшало условия смешивания.

Изменение окраски индикаторов (являвшееся показателем скорости перемешивания растворов) происходило в случае водных растворов на расстоянии 1—3 мм, а для растворов в четыреххлористом углероде 15—20 мм от точки соприкосновения

струй. Это соответствует $1 \cdot 10^{-3}$ сек. для водных растворов и $7 \cdot 10^{-3}$ сек. для растворов четыреххлористом углероде (при общем расходе жидкости в 50 мл/мин).

Реакционные трубки 3 также могут быть разных конструкций. Выбор той или иной конструкции определяется скоростью взаимодействия реагирующих растворов. Немаловажное значение имеет также быстрота манипуляций по отбору проб, так как это связано с расходом жидкостей. Одна из конструкций реакционных трубок состояла из пяти секций, соединявшихся между собой на шлифах (внутренний диаметр 3 мм, длина секции 30 см). Отбор проб для анализа производился после быстрого последовательного отсоединения частей реакционной трубки. При изготовлении такой реакционной трубки особое внимание надо обратить на шлифы. В местах соединений не должно быть расширений, так как это может создать мертвые зоны.

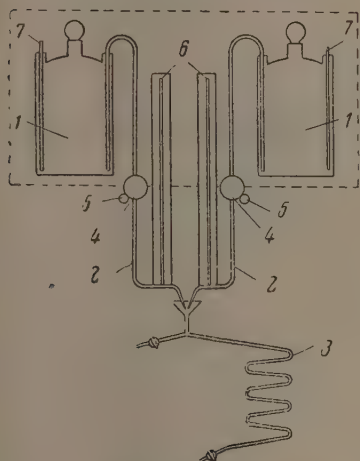


Рис. 1. Схема установки, описанной в [1]. 1 — склянки Вульфа емкостью 5 л; 2 — сифонные трубки; 3 — реакционная трубка; 4 — регулировочный кран; 5 — манометр; 6 — манометрические трубки; 7 — трубки сосудов Мариотта

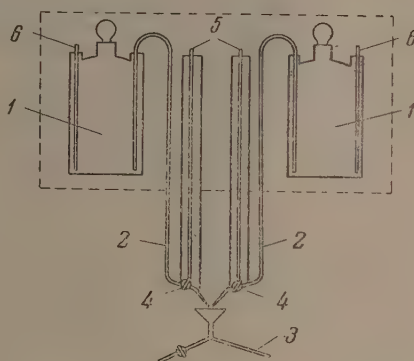


Рис. 2. Схема измененной установки. 1 — склянки Вульфа емкостью 5 л; 2 — сифонные трубки; 3 — реакционная трубка; 4 — регулировочный кран; 5 — манометр; 6 — трубки сосудов Мариотта

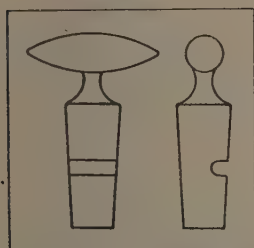


Рис. 3. Регулировочный кран

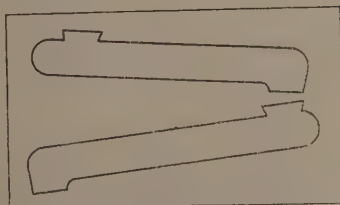


Рис. 4. Секции реакционной трубки

Другая конструкция реакционной трубки состояла из отдельных частей диаметром 20 мм и длиной 35—40 см (рис. 4). Так как такая трубка не заполнялась жидкостью полностью, то определение скорости движения ее по трубке (а следовательно, времени соприкосновения) производилось опытным путем при помощи электросекундомера. Порядок определения был таков: по трубке пропускалась дистиллированная вода. В начале трубки ставился датчик из двух платиновых проволок, находившихся на расстоянии 1 мм друг от друга. Проволоки датчика соединялись с катушкой электромагнита. При замыкании датчика электромагнит пускал в ход электросекундомер. В конце трубки стоял такой же датчик, но он включал другой электромагнит, который замыкал контакты электросекундомера. Замыкание датчиков производилось введе-

нием в поток дистиллированной воды капли концентрированной соляной кислоты. Описанным способом производилась проверка скорости движения жидкости в цилиндром заполненных реакционных трубках. Полученные опытные данные хорошо совпадали с расчетными при длине трубок до 1 м.

Институт инженеров
железнодорожного транспорта
Москва

Поступила
12.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Николаев и С. И. Папко, Журн. физ. химии, 29, 1113, 1955.
 2. H. Hartrige, F. W. Roughton, Proc. Roy. Soc. (A), 104, 376, 402, 577, 1923.
 3. R. N. Saal, Rec. trav. chim., 47, 264, 1928.
 4. L. E. Dodd, Journ. Phys. Chem., 31, 1761, 1928.
 5. H. Schmid, Zs. phys. Chem., 141, 41, 1929.
 6. F. W. Roughton, Proc. Roy Soc. (A), 126, 439, 470, 1930.
 7. Р. Л. Мюллер, Современные физико-химические методы химического анализа, Л., вып. 2, 108, 1935.
-

ОБ УВЕЛИЧЕНИИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ САМОПИШУЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРОВ

А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов

Дано описание новой конструкции самопишущего микровольтметра (на базе ЭПП-09), порог чувствительности которого равен $5 \cdot 10^{-8}$ В, пределы измерений 0—50 мВ, а основная погрешность прибора не превышает $\pm 0,5\%$ от верхнего предела измерения.

Мы уже сообщали ранее [1] об основных изменениях, которые необходимо внести в конструкцию промышленного образца автоматического потенциометра для превращения последнего в высокочувствительный прибор. Новая модель самопишущего микровольтметра отличается еще более высокой чувствительностью, а также рядом новых конструктивных решений, значительно повышающих удобство эксплуатации прибора.

При разработке новой конструкции мы преследовали цель увеличения чувствительности при условии внесения минимальных конструктивных изменений, в результате чего принцип действия прибора, а также основные элементы конструкции: кронштейн с расположенной на нем кинематической схемой, двигателя, механизм установки рабочего тока, записывающий механизм, а также шасси усилителя и основные детали усилителя (в том числе вибропреобразователь, число и тип электронных ламп и способ их питания), не были подвергнуты изменению.

Исследование характера помех на входе типового усилителя посредством осциллографа показало, что при максимальной чувствительности типовых потенциометров, равной примерно 10^{-5} В, основной причиной, ограничивающей возможность увеличения чувствительности, является фон переменного тока, частота которого равна несущей частоте (50 гц).

Источниками фона переменного тока являются цепи накала ламп усилителя, цепи анодного питания, цепь возбуждения вибрационного преобразователя, а также цепи питания двигателей, двигателя и силовой трансформатор. Другой причиной, ограничивающей увеличение чувствительности, является микрофонный эффект в первой лампе усилителя, который обусловлен жестким креплением шасси усилителя к корпусу прибора и синхронного двигателя на кронштейне. Кроме того, существующая монтажная схема и технология проведения монтажа в типовых потенциометрах (милливольтметрах) не обеспечивает минимума термо-э. д. с. в измерительной цепи прибора — необходимого условия стабильной работы высокочувствительного микровольтметра. Наконец, сам корпус прибора при более высокой чувствительности потенциометра не может служить цели защиты прибора от сильных электромагнитных полей. Из сказанного следует, что при условии сохранения основных узлов конструкции без изменений, задача разработки конструкции микровольтметра представлялась достаточно сложной.

К особенностям конструкции нового прибора следует прежде всего отнести компоновку измерительной схемы (рис. 2). Место расположения измерительного моста продиктовано требованием рациональной экранировки цепей измерительной схемы, условиями однородности теплового режима работы измерительной схемы и удобствами контроля и эксплуатации прибора. Следует отметить, что автоматические потенциометры высокой чувствительности такого типа, в основном, очевидно, найдут широкое применение в научно-исследовательских и метрологических работах. В связи с этим необходимо было такое исполнение прибора, при котором у оператора имелась бы возможность варьировать пределы измерения прибора, а также по желанию устанавливать положение «нуля» в любом месте шкалы (что особенно необходимо при использовании прибора в качестве нуль-индикатора). С этой целью сопротивления измерительного моста R_{20} и R_{18} (рис. 1) сделаны регулируемыми. Схема включения R_{20} и R_{18} в измерительный мост разработана с учетом требования отсутствия влияния сопротивления подвижных контактов, а также с учетом максимально возможного исключения взаимного влияния (независимости действия) этих сопротивлений при регулировке. Разумеется, после регулировки, при желании, они могут быть зафиксированы.

Большое удобство в работе с прибором создано введением специальных переключателей K_2 и K_3 . Эти переключатели дают возможность контролировать предел измерения посредством внутреннего делителя $R_{23}R_{24}$ и нормального элемента (который служит для установки рабочего тока), а также дают возможность контролировать поло-

жение нуля, что необходимо для учета величины паразитных термо-э. д. с. во внешних цепях. Все элементы управления и контроля сосредоточены в одном блоке.

Необходимое увеличение коэффициента усиления электронного усилителя получено введением в схему дополнительного каскада—усилителя напряжения, выполнен-

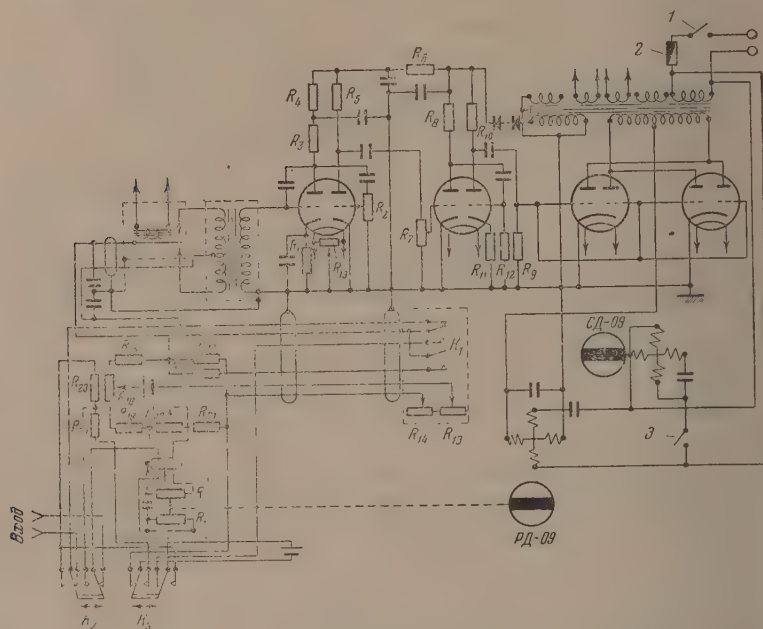


Рис. 1. Принципиальная схема. Напряжение 127 В; частота 50 гц. 1—выключатель прибора; 2—предохранитель; 3—выключатель синхронного двигателя

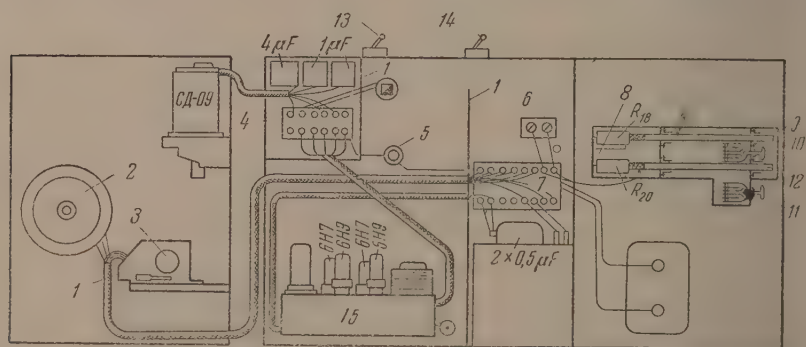


Рис. 2. Схема расположения узла. 1—экран; 2—реохорда; 3—механизм установки рабочего тока; 4—колодка № 2; 5—земля; 6—вход; 7—колодка № 1; 8—измерительный мост; 9—установка нуля; 10—переключатель входа; 11—проверка пределов; 12—установка предела; 13—выключение диаграммы; 14—включение прибора, 15—усилитель

ного на половине второй лампы 6Н9 (рис. 1), используемой в типовом усилителе в качестве выпрямителя. В новом приборе выпрямление осуществляется селеновым выпрямителем.

В целях устранения микрофонного эффекта шасси усилителя прикреплено к корпусу посредством амортизаторов. Основной источник вибрации—синхронный двигатель СД-09—установлен на фетровых шайбах.

Для уменьшения наводок переменного тока со стороны силовых цепей на измерительные цепи применена экранировка переключателя установки рабочего тока, всей измерительной схемы (включая коммутационную колодку № 1) и колодки № 2 с блоком конденсаторов. Монтаж выполнен экранированными проводами.

Все пайки в измерительных и контрольных цепях выполнены специальным припоем (Sn — 30%, Cd — 70%), дающим с медью незначительную термо-э. д. с. Контакты колодки № 1 выполнены из листовой меди.

Приведенные схемы (рис. 1, 2) иллюстрируют все изменения, которых вполне достаточно для получения очень высокой чувствительности прибора при сохранении класса точности 0,5 и линейной шкалы прибора.

Следует отметить, что вышеописанная конструкция выполнена на базе однозаписного прибора (с непрерывной записью). В случае изменения конструкции многозаписного прибора, с целью увеличения его чувствительности, необходимо изменить конструкцию входного переключателя. Наиболее подходящим для такой цели является переключатель, состоящий из кулачкового вала и системы парных контактов. Каждую измерительную линию замыкает только одна и та же контактная пара, сохраняя таким путем термо-э. д. с. измерительной линии при циклическом переключении входа постоянной. Разумеется, весь переключатель должен быть термостатирован.

Ленинградский химико-фармацевтический институт

Поступила
11.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов, Журн. физ. химии, 30, 203, 1956.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О НЕКОТОРЫХ ТРЕБОВАНИЯХ К СОВРЕМЕННОМУ
РЕНТГЕНОВСКОМУ ФАЗОВОМУ АНАЛИЗУ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Б. Ф. Ормонт и В. И. Смирнова

В современной литературе описаны многочисленные формы и методы рентгеновского фазового анализа. В данной статье мы хотели бы остановиться на одном из важных специальных вопросов — о применении рентгеновского фазового анализа к системам, содержащим фазы переменного состава. В этом случае общераспространенная методика фазовой характеристики препаратов обычно не является удовлетворительной и в ряде случаев приводит к ошибочным выводам. В проводимых, даже очень крупными исследователями, работах наблюдаются следующие принципиальные недостатки.

1. Фаза переменного состава описывается как фаза постоянного состава. Как это ни странно, наиболее грешат в этом отношении крупные работы, которые можно было бы назвать рентгеновскими и другими стандартами. Назовем, например, известные рентгеновские сводки Хенаволта, Ринна, Фревела [1] и Фревела [2]. Среди тысячи соединений, для которых приведены постоянные углы отражения для данной λK_α , имеются десятки (а может быть, и сотни), безусловно, принадлежащие к фазам переменного состава (например, TiC , ZrC , VC , TaC , TiO , VO и т. д.). Этим фазам отвечают периоды идентичности и углы отражений (hkl), изменяющиеся с составом. Так, например, по сводке Фревела [2] для TaC $a = 4,445 \text{ \AA}$. В действительности [3] для этой фазы в пределах от $TaC_{0,88}$ до $TaC_{0,91}$ a изменяется от 4,420 до 4,456 \AA .

Отметим, что подобные описания фазы переменного состава как фазы постоянного состава имеют место и при исследованиях свойств фаз, например при их термодинамических характеристиках (см., например, В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт и Б. Ф. Ормонт [4]).

2. Фаза с неопределенной характеристикой рассматривается как возможная фаза переменного состава, но для обнаружения этого применяются непрецизионные методы рентгеновского фазового анализа, не позволяющие установить изменения периодов идентичности фазы. Примером современной работы такого типа является исследование Б. Рейтера и К. Шредер [5] системы $Cu - O$. Ее полупроводниковые свойства, сильно зависящие от равновесного давления P_{O_2} (см. Г. Дюнвальд и К. Вагнер [6]), дали основание предполагать наличие фаз переменного состава.

Авторы [5] провели химические и рентгеновские исследования на CuK_α излучении. Результат последнего представлен лишь качественно штрих-диаграммой. Это совершенно недостаточно, тем более что значения индекса x в формуле CuO_x проводятся с точностью до 0,0001, что теряет смысл. Авторы делают вывод, что Cu_2O и CuO имеют крайне ограниченные пределы растворимости друг в друге, и вся область между этими составами фактически является двухфазной. Поэтому, с их точки зрения, нет возможности удовлетворительно объяснить наблюдавшуюся в [6] резкую зависимость электропроводности от состава (от равновесного давления P_{O_2}).

Делая такой ответственный вывод, авторы не приводят ни сведений о точности, с которой были определены периоды идентичности, ни значений, характеризующих последние. Пикнометрические плотности σ_π препаратов в работе также не определены и не сопоставлены с рентгеновскими σ_x , поэтому неизвестно, в какой мере кристаллические решетки были свободны от дырок (незанятых узлов). Между тем нами было доказано [3], что даже значительные изменения состава фазы могут мало влиять на периоды идентичности. Так, для β -фазы системы $Ta - C$ (см. [3]), имеющей область гомогенности от $TaC_{0,38}$ до $TaC_{0,50}$, периоды идентичности изменяются всего от

$$a = 3,1012 \text{ \AA} \text{ до } a = 3,1042 \text{ \AA};$$

$$c = 4,9372 \text{ \AA} \text{ до } c = 4,9410 \text{ \AA}.$$

Поэтому прецизионные измерения периодов в подобных работах совершенно необходимы.

3. Фаза переменного состава описывается как фаза переменного состава, но границы гомогенности фазы определяются по суммарному химическому анализу препарата в точке, где однофазная система, судя по непрецизионной рентгенограмме, становится

двухфазной. Образцом такого подхода являются широкоизвестные работы Эрлиха [7]. Так, в исследовании системы $Ti-O$ было обнаружено, что в пределах суммарного состава от $TiO_{2,00}$ до $TiO_{1,90}$ система однофазна. Нижней границей гомогенности α -фазы, с этой точки зрения, является $TiO_{1,90}$. От $TiO_{1,90}$ до $TiO_{1,80}$ система двухфазная ($\alpha + \beta$ -фазы). От $TiO_{1,80}$ до $TiO_{1,70}$ была обнаружена одна β -фаза, границы гомогенности которой и были определены значениями индекса от 1,80 до 1,70. От $TiO_{1,70}$ до $TiO_{1,56}$ — двухфазная $\beta + \gamma$ -область. От $TiO_{1,56}$ до $TiO_{1,46}$ наблюдаются отражения только γ -фазы, на основании чего область ее гомогенности была описана индексами от 1,56 до 1,46 и т. д.

В работе [8] одним из нас отмечалось как крупный недостаток этого исследования — отсутствие прецизионных измерений периодов идентичности, неизученность их зависимости от состава фазы, отсутствие термодинамической характеристики фаз и ряд других недостатков.

Способ определения границ гомогенности фаз, примененный в [7] и многих других аналогичных работах, является неправильным. Как показано нами в [3], в двухфазной, судя по рентгенограмме, области, вопреки общеизвестным представлениям, периоды идентичности и составы фаз могут меняться в значительных пределах прежде всего по кинетическим причинам, т. е. потому, что новая фаза появляется раньше, чем закончится заполнение узлов решетки, ранее образовавшейся. Поэтому действительно имеющие место границы гомогенности могут значительно отличаться от найденных по методу, принятому Эрлихом и многими другими авторами.

4. Фаза переменного состава описывается как фаза переменного состава с применением прецизионного рентгеновского фазового анализа, но с определением границ гомогенности по появлению двухфазной области.

Ярким примером является работа Брауэра и Цапша [9]. На основании приводимой ими таблицы (см. [9]), но, следуя методу Эрлиха, авторы пришли, например, к выводу, что фаза « Ta_2N » (кавычки наши — *О. С.*) имеет границы гомогенности от $TaN_{0,41}$ до $TaN_{0,50}$. Как видно из табл. 1 (см. [9]), за пределами этих индексов препараты двухфазны. Но как мы говорили выше, такой подход необоснован. Таблица Брауэра и Цапша подтверждает нашу точку зрения. Если составу $TaN_{0,41}$ отвечает $a = 3,042$, $c = 4,905$ кХ, а $TaN_{50} - a = 3,0415$, $c = 4,9088$ кХ, то в двухфазной области этой

Таблица 1

(по Брауэру и Цапшу [9])

№	Анализ %				Плотность		Тип решетки	Константа решетки в кХ		
	Ta	N	Ta+N	Формула	Ципг.	Рентг.		TaN	Ta ₂ N	Ta
1	92,88	7,19	100,07	$TaN_{1,00}$	13,80	14,36	TaN	$a=5,1808$ $c=2,9049$		
2	92,92	7,08	100,00	$TaN_{0,98}$			TaN+ +Ta ₂ N			
3	94,60	5,30	99,90	$TaN_{0,72}$	14,73		TaN+ +Ta ₂ N	$a=5,181$ $c=2,905$	$a=3,049$ $c=4,922$	
4	95,95	4,14	100,09	$TaN_{0,56}$	15,35		TaN+ +Ta ₂ N		$a=3,036$ $c=4,913$	
5	96,39	3,72	100,11	$TaN_{0,50}$	15,46	15,86	Ta ₂ N	$a=3,0415$ $c=4,9088$	$a=3,042$ $c=4,905$	
6	96,70	3,04	99,74	$TaN_{0,41}$	15,42	15,78	Ta ₂ N			
7	97,25	2,64	99,89	$TaN_{0,35}$	15,55		Ta ₂ N+ +Ta	$a=3,042$ $c=4,905$		
8	99,10	0,69	99,79	$TaN_{0,09}$	16,04		Ta ₂ N+ +Ta			
9	99,51	0,35	99,86	$TaN_{0,05}$	16,33		Ta ₂ N+ +Ta			$a=3,317$
10	99,65	0,22	99,87	$TaN_{0,03}$	16,50		Ta			$a=3,315$
11	99,72	0,09	99,81	$TaN_{0,01}$	16,43	16,57	Ta			$a=3,310$
12	99,83	<0,07		Ta	16,45	16,58	Ta			$a=3,299$

фазе отвечают периоды, достигающие $a = 3,049$, $c = 4,922$ кХ. Иначе говоря, ее периоды в двухфазной области увеличиваются гораздо значительнее, чем в однофазной.

Таким образом, если эти рентгенографические и химические данные верны, то верхняя граница области гомогенности несомненно лежит гораздо выше, чем приводится авторами [9], и исследуемая ими таблица опровергает их собственные выводы.

Остановимся на вопросе об определении границ гомогенности фаз переменного состава подробнее.

Первым обязательным условием такого определения является точный химический анализ не только препарата в целом (суммарный состав), но и химических, и рентгеновский анализ составляющих его отдельных фаз. В отличие от других авторов, мы приводим суммарный состав препарата в кавычках, например, « $\text{TaC}_{0,95}$ », до тех пор пока не удастся доказать, что препарат однофазный или выяснить составы отдельных фаз и их соотношения в препарате. Может оказаться, в результате определения свободного углерода, что, например, « $\text{TaC}_{0,95}$ » — это $\text{TaC}_{0,90} + 0,05 \text{ C}_{\text{графит}}$.

Мы указывали [3,4], что нарушение этого правила приводит к серьезным ошибкам. Недопустимо расписывать суммарный состав препарата, присписывая системе фазовый состав, исходя из предвзятых соображений, между тем именно это широко распространено. Так, Хэмфри [10] при определении энтальпии и свободной энергии образования карбида титана следующим образом расписывал суммарный анализ карбида: $\text{TiC } 99\%$, $\text{Ti } 0,4\%$, $\text{Si } 0,26\%$, явно исходя из того неправильного предположения, что карбид титана должен иметь стехиометрический состав, и, следовательно, избыток Ti и весь Si должны присутствовать в виде свободного титана и кремния. Это в работе фазовым анализом не доказано и противоречит химическим свойствам компонентов. Фазовый состав, вероятно, был $\text{TiC}_x + y\text{C} + 0,006 \text{ SiC}$, где $x + y = 0,988$, т. е. присутствовал не свободный титан, а свободный углерод (см. также [4]).

Вторым обязательным условием является прецизионное исследование периодов идентичности фаз с точностью не ниже $\pm 0,0005$ кХ, а в ряде случаев $\pm 0,0002$ кХ, например, методами асимметричной или обратной съемки в области прецизионных углов θ (например, 84° — 80°) с соответствующим выбором излучения.

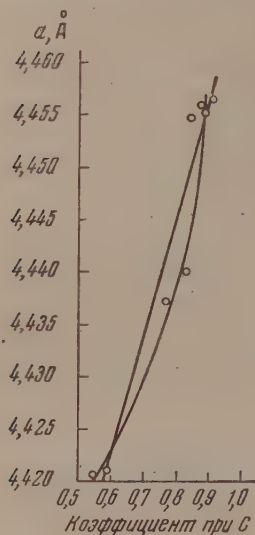
Границы гомогенности надо устанавливать, исследовав периоды не только в одно-, но и в двухфазной* области. Построив график: период идентичности $a = f(x)$ для однофазной области, можно по значению периодов с той или иной точностью оценить состав фазы в двухфазной области, даже если разделение и химический анализ отдельных фаз затруднены. Если же возможен и химический анализ, то может быть достигнута весьма высокая точность.

В исследованной нами [12] системе Ta — C границы гомогенности фаз устанавливались следующим образом. Рентгеновским фазовым анализом, выполненным асимметричным методом на медном излучении, было установлено, что система Ta — C является четырехфазной: α -фаза — тантал или раствор углерода в тантале, β -фаза — карбид с гексагональной элементарной ячейкой, γ -фаза — карбид с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой и δ -фаза — графит.

Из полученных прецизионных рентгенограмм было установлено, что с составом меняются не только периоды идентичности γ -фазы, но также, например, и β -фазы, хотя, как мы видели, это изменение очень невелико.

Помимо рентгеновского фазового анализа нами были разработаны методы микро- и ультрамикрoанализа и проведены анализы полученных карбидов на тантал, общий и свободный углерод и азот [11].

Установление границ гомогенности** было начато с γ -фазы, поскольку удалось получить однофазные препараты последних составов от $\text{TaC}_{0,77}$ до $\text{TaC}_{0,82}$ и установить зависимость периодов идентичности a от состава в этом интервале, а также поскольку в случае двухфазных препаратов $\gamma + \delta$ (графит) при помощи разработанных нами методов микро- и ультрамикрoаналитических определений свободного углерода [11] было обеспечено исследование состава γ -фазы и в этой двухфазной (судя по рентгенограмме) области, а, следовательно, и установление зависимости



* Если судить по рентгенограмме.

** Под границами гомогенности фазы переменного состава мы понимаем предельный, отвечающий требованиям равновесия состав, при котором имеет место существование фазы в стандартных или иных термодинамических условиях.

Таблица 2

Химический и фазовый состав карбидов тантала

Суммарный состав препарата «TaC»	Соотношение концентрации фаз	Состав препаратов на основе химических и рентгеновских данных с учетом периодов идентичности и интенсивности
«TaC _{0,06} »	$\alpha : \beta = 10 : 1$	$10\text{TaC}_{0,03} + \text{TaC}_{0,38} = 11\text{«TaC}_{0,06}\text{»}$
«TaC _{0,11} »	$\alpha : \beta = 3 : 1$	$3\text{TaC}_{0,02} + \text{TaC}_{0,38} = 4\text{«TaC}_{0,11}\text{»}$
«TaC _{0,14} »	$\alpha : \beta = 2 : 1$	$2,2\text{TaC}_{0,03} + \text{TaC}_{0,38} = 3,2\text{«TaC}_{0,14}\text{»}$
«TaC _{0,37} »	$\alpha : \beta = 1 : 15$	$\text{TaC}_{0,03} + 15\text{TaC}_{0,38} = 16\text{«TaC}_{0,37}\text{»}$
«TaC _{0,39} »	$\beta : \gamma = 20 : 1$	$20\text{TaC}_{0,38} + \text{TaC}_{0,58} = 21\text{«TaC}_{0,39}\text{»}$
«TaC _{0,40} »	$\beta : \gamma = 15 : 1$	$15\text{TaC}_{0,38} + \text{TaC}_{0,58} = 16\text{«TaC}_{0,4}\text{»}$
«TaC _{0,47} »	$\beta : \gamma = 15 : 1$	$15\text{TaC}_{0,46} + \text{TaC}_{0,58} = 16\text{«TaC}_{0,47}\text{»}$
«TaC _{0,51} »	$\beta : \gamma = 12 : 1$	$12\text{TaC}_{0,50} + \text{TaC}_{0,58} = 13\text{«TaC}_{0,51}\text{»}$
«TaC _{0,55} »	$\beta : \gamma = 1 : 3$	$\text{TaC}_{0,46} + 3\text{TaC}_{0,58} = 4\text{«TaC}_{0,55}\text{»}$
«TaC _{0,61} »	$\beta : \gamma = 1 : 15$	$\text{TaC}_{0,50} + 15\text{TaC}_{0,59} = 16\text{«TaC}_{0,58}\text{»} + 0,4\text{C}_{\text{графит}}$
TaC _{0,77}	Только γ -фаза	TaC _{0,77}
TaC _{0,82}	Только γ -фаза	TaC _{0,82}
«TaC _{0,84} »	$\gamma + \delta$	$\text{TaC}_{0,80} + 0,04\text{C}_{\text{графит}}$
«TaC _{0,93} »	$\gamma + \delta$	$\text{TaC}_{0,85} + 0,08\text{C}_{\text{графит}}$
«TaC _{0,98} »	$\gamma + \delta$	$\text{TaC}_{0,89} + 0,09\text{C}_{\text{графит}}$
«TaC _{1,01} »	$\gamma + \delta$	$\text{TaC}_{0,88} + 0,12\text{C}_{\text{графит}}$
«TaC _{1,00} »	$\gamma + \delta$	$\text{TaC}_{0,91} + 0,09\text{C}_{\text{графит}}$

$a=f(x)$ вплоть до максимальных значений индекса x в формуле TaC_x (верхняя граница гомогенности фазы).

Таким образом была построена кривая зависимости a от состава в пределах от $\text{TaC}_{0,77}$ до $\text{TaC}_{0,91}$. Получение этих данных способствовало установлению нижней границы гомогенности в трудной для исследования двухфазной* области: $\beta + \gamma$ -фаз, ввиду отсутствия надежного метода их химического определения в совместном присутствии. Экстраполируя построенную нами кривую $a = f(x)$ (см. рисунок), можно было прийти к выводу, что нижней границей гомогенности является $\text{TaC}_{0,58}$. Из того же рисунка для стехиометрического состава Ta_1C_1 можно было примерно определить значение $a \approx 4,460 \text{ \AA}$.

В итоге было установлено, что границы гомогенности γ -фазы лежат в очень широких пределах от $\text{TaC}_{0,53 \pm 0,02}$ до $\text{TaC}_{0,91 \pm 0,02}$ с вероятным простираанием верхней границы до Ta_1C_1 , судя по значению свободных энергий образования TaC_x по нашим данным (см. [4]).

Трудная задача нахождения области гомогенности β -фазы решалась следующим образом. По данным рентгеновского анализа мы имели двухфазный ($\beta + \gamma$) препарат. Методом химического анализа можно было определить только суммарный состав. Этот состав представим как сумму составов $\beta + \gamma$ -фаз в соответствии с уравнением: $(m+n)\text{TaC}_z = m\text{TaC}_x + n\text{TaC}_y$, где z находится из данных химического анализа и равно $(mx + ny)/(m+n)$.

Таблица 3

$n : m$	5 : 1	10 : 1	20 : 1	40 : 1	100 : 1
y	0,35 ₂	0,37 ₂	0,38 ₀	0,38 ₅	0,38 ₈

* Если судить по рентгенограмме.

Для определения границ гомогенности β -фазы пришлось принять во внимание, помимо прецизионных измерений периодов идентичности, также и отношения интенсивностей. Для этой цели пригодны рентгенограммы, снятые с препаратов с сильно различающимися концентрациями обеих фаз, например 20 : 1. Для того чтобы наглядно представить себе причину этого, рассмотрим конкретный пример. По данным химического анализа двухфазный препарат имеет состав $\text{TaC}_{0,39}$. Принимая, что нижняя граница гомогенности γ -фазы имеет состав $\text{TaC}_{0,58}$ (см. выше), мы можем написать уравнение:

$$m\text{TaC}_{0,58} + n\text{TaC}_y = (m + n) \langle \text{TaC}_{0,39} \rangle.$$

Найдем сравнением интенсивностей линий на рентгенограмме примерное соотношение количеств обеих фаз. Пусть мы определили его приближенно как 20 : 1. Тогда уравнение фазового состава напишется так:

$$\text{TaC}_{0,58} + 20\text{TaC}_y = 21 \langle \text{TaC}_{0,39} \rangle,$$

откуда $y = 0,38_0$ и состав β -фазы в данном случае равен $\text{TaC}_{0,38}$. Предположим далее, что мы ошиблись в определении $n : m$. В табл. 3 показаны значения y , которые получаются при разных соотношениях $n : m$.

Из таблицы видно, что даже ошибка в 10 раз, т. е. от 10 : 1 до 100 : 1, дает значения y , равное $0,38 \pm 0,01$, что не выходит из пределов средней аналитической точности определения углерода.

Лишь при соотношении $n : m = 5 : 1$ мы можем ошибиться в величине y на $\pm 0,03$. Поэтому для определения границ гомогенности фаз в случае двухфазных препаратов, наиболее целесообразно иметь дело с рентгенограммами, на которых, судя по интенсивности линий, концентрация фаз резко отличается (например, 20 : 1).

Нам это оснований и были определены границы гомогенности β -фазы от $\text{TaC}_{0,38 \pm 0,02}$ до $\text{TaC}_{0,50 \pm 0,02}$. Подобным же образом были определены границы гомогенности для α -фазы (см. табл. 2).

Для фазовой характеристики систем, содержащих фазы переменного состава, необходимо обязательное сочетание прецизионного рентгеновского фазового анализа (с точным измерением межплоскостных расстояний с учетом соотношения интенсивностей линий фаз) с химическим анализом как суммарного состава препарата, так и, по возможности, отдельных фаз. При этом необходимо также учитывать изменение состава и периода идентичности фазы в пределах двухфазной области.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
13.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn a, L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 457, 1938.
2. L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 687, 1942; 18, 83, 1946.
3. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, ДАН, 96, 557, 1017, 1954.
4. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, ДАН 100, 127, 1955; Б. Ф. Ормонт, Журн. физ. химии, 30, 1896, 1956; Журн. неорг. химии, 1, 1457, 1956.
5. B. Reuter u. X. Schröder, Zs. anorg. Chem., 277, 146, 1954.
6. H. Dünwald u. C. Wagner, Zs. phys. Chem., 17, 467, 1932; 22, 212, 1933.
7. P. Ehrlich, Zs. Elektrochem., 45, 362, 1939; Zs. anorg. Chem., 258, 1, 1949.
8. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950, стр. 462.
9. G. Brauer u. K. H. Zapp, Zs. anorg. Chem., 277, 129, 1954.
10. G. Humphrey, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 2261, 1951.
11. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, Журн. анал. химии, 28, 359 и 364, 1954.
12. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, Журн. физ. хим. 30, 1327, 1956.

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Т. Ф. Иванов

Как известно, эмульсия воды в нефти является гетерогенной системой, состоящей из дисперсионной среды (нефть), дисперсной фазы (вода) и третьей фазы, представляемой твердыми частицами, сосредоточенными в основном на границах раздела двух первых фаз. Если магнитная восприимчивость дисперсной фазы выше восприимчивости среды, то при внесении такой эмульсии в неоднородное магнитное поле капельки сосредотачиваются в областях с наибольшим значением напряженности этого поля. Дистиллированная вода и нефть, являясь диамагнитными веществами, имеют примерно одинаковую восприимчивость. Однако во многих случаях в эмульгированной воде растворены слабо диамагнитные и парамагнитные соли, поэтому подобные капли ведут себя в нефти как слабые парамагнетики. Кроме того, во многих эмульсиях содержатся взвешенные частицы окислов железа, образующиеся в результате коррозии трубопроводов и иногда из пласта. Эти частицы могут быть как пара-, так и ферромагнитными. Локализация таких частиц на поверхности раздела фаз приводит к тому, что капли воды за счет железистой оболочки в некоторых случаях приобретают магнитную восприимчивость. В табл. 1 приводятся данные по магнитной восприимчивости нефти и воды из Косчагильской и Байчунасской эмульсий.

Таблица 1

Наименование жидкости	Удельная восприимчивость $\times 10^{-6}$	Плотность	Объемная восприимчивость $\times 10^{-6}$
Нефть из эмульсии Косчагил после разрушения тепловым методом с деэмульгатором	-0,59	0,877	-0,52
Нефть из эмульсии Косчагил после разложения в магнитном поле	-0,68	0,877	-0,60
Вода из эмульсии Косчагил после разложения тепловым методом, не фильтрована	+2,48	1,12	+2,8
Та же вода после фильтрации	-0,60	1,12	-0,66
Нефть из эмульсии Байчунас после разложения с деэмульгатором	-0,75	0,88	-0,66
Вода из эмульсии Байчунас	-0,62	1,13	-0,70
Вода из эмульсии Байчунас после фильтрования	-0,63	1,13	-0,71

Магнитную восприимчивость диспергированной воды можно повысить добавлением в эмульсию водного раствора парамагнитной соли или при перемешивании эмульсии с водной суспензией ферромагнитного порошка с частицами коллоидных размеров.

Однако прежде всего можно достичь большой разницы в магнитных восприимчивостях воды и нефти при помощи введения водного раствора закисной соли железа с последующей добавкой водного раствора едкого натра приблизительно в стехиометрических соотношениях. Как показали лабораторные испытания, гидратированная закись железа сравнительно равномерно распределяется в эмульгированной воде, и при введении в неоднородное магнитное поле капельки оказываются ферромагнитными.

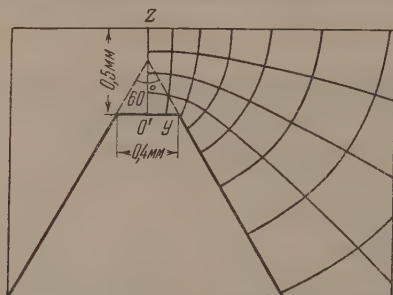
Из вышеизложенного следует, что принципиально возможно разделение эмульсий в неоднородном магнитном поле при помощи «собираия» капель воды в определенных областях поля, в которых в результате тесного соприкосновения эти капли будут коалесцировать. Возможность слияния капель воды оказывается еще более реальной, если области «собираия» граничат с гидрофильной поверхностью твердых тел.

В изготовленном полупромышленном магнитном разделителе верхний железный полюсный наконечник сделан плоским, а нижний имеет несколько десятков концентрических кольцевых зубцов с углом при вершине в 60° (см. рисунок); нижний плоский торец этого наконечника служит одновременно верхним полюсным наконечником следующего участка магнитной цепи. Эмульсия проходит в зазоре между гладкой поверхностью и острыми зубцов. Расстояние между полюсными наконечниками должно быть как можно меньше, однако таким, чтобы зазоры не забивались имеющимися в эмульсиях частицами глины и песка. В нашей конструкции это расстояние выполнено

равным 0,6 мм. В изготовленной полупромышленной установке напряженность магнитного поля в узкой области, прилегающей к оси $O'Z$ (см. рисунок), достаточно точно определяется уравнением:

$$H = \frac{Az + C}{z + B}. \quad (1)$$

Константы A , B , C определяются, если известны напряженности поля в трех точках около оси $O'Z$. Значение напряженностей в этих точках, а также проводимость воз-



душных зазоров определены при помощи графического построения картины поля. Для поля, представленного на рисунке, уравнение (1) имеет вид:

$$H = \frac{10600z + 212}{z + 0,0106} \text{ эрстед}, \quad (2)$$

где z — расстояние исследуемой точки поля от точки O' . Если диспергированная в нефти вода не содержит ферромагнитных частиц, то плотность сил, действующих в данной точке поля на каплю воды с восприимчивостью χ_2 , в среде с восприимчивостью χ_1 в направлении, параллельном с осью $O'Z$ (в окрестностях оси $O'Z$), определяется выражением:

$$f = (\chi_2 - \chi_1) H \frac{\partial H}{\partial z}. \quad (3)$$

Сила, действующая на частицу, имеющую объем dV , будет

$$F = (\chi_2 - \chi_1) H \frac{\partial H}{\partial z} dV. \quad (4)$$

Из (3) и (4), в первом приближении, получим величину силы, действующей на каплю воды в магнитном поле разделителя,

$$F \approx \frac{4}{3} \pi r^3 (\chi_2 - \chi_1) \frac{(AB - C)(Az + C)}{(z + B)^3}, \quad (5)$$

где r — радиус капли.

Пусть капелька эмульсии диаметром 20μ находится на расстоянии 50μ от лезвия полюсного наконечника, в поле, определяемом уравнением (2), разность плотностей $d_2 - d_1 = 0,3 \text{ г/см}^3$, разность восприимчивостей равна $1 \cdot 10^{-6}$ и вязкость нефти — 100 сантипуаз. Можно показать, что в этом случае сила воздействия магнитного поля на каплю превысит силу тяжести более чем в 20 раз. Для того чтобы все капли эмульсии, находящиеся хотя бы на расстоянии не более 250μ от лезвия, локализовались вблизи поверхности полюсного наконечника, потребуется около 15 сек. Однако увеличение диаметра капли эмульсии от 20 до 100μ повысит скорость оседания в 20—30 раз. Движение таких капель к полюсному наконечнику неизбежно приведет к увлечению соседних капель и их слиянию. Поэтому нужно ожидать, что полидисперсные эмульсии будут разрушаться легче, чем монодисперсные. В тех случаях, когда эмульсия монодисперсна, а размеры капель не превышают $5-20 \mu$, добавление в эмульсию только раствора парамагнитной соли не приведет к цели. Поэтому в эмульсию следует добавлять водную суспензию ферромагнитного порошка, размеры частиц которого не превышают $0,1-1 \mu$, или раствор закисной соли железа с последующей добавкой водного раствора едкого натра.

Действующие в этом случае силы оцениваются следующим путем. Как известно, при напряженности поля в 5000 эрстед и более, малая ферромагнитная частица, имеющая размеры в направлении поля не меньше, чем в поперечном направлении, окажется в состоянии магнитного насыщения. Сила, действующая на бесконечно малый объем ферромагнитной частицы в данной точке поля, определится из выражения:

$$F = I_c \frac{\partial H}{\partial z} dV, \quad (6)$$

где I_c — намагниченность насыщения.

Для упрощения воспользуемся тем, что в объеме частицы имеется такая точка, где справедливо равенство

$$V \frac{\partial H}{\partial z} = \int \frac{\partial H}{\partial z} dV, \quad (7)$$

где интеграл взят по всему объему частицы.

Примем в первом приближении, что эта точка совпадает с центром частицы. Отсюда сила, действующая на частицу и, следовательно, на каплю, в которой эта частица находится, будет

$$F \approx \frac{4}{3} \pi r_0^3 \frac{\partial H}{\partial z} I_c, \quad (8)$$

где r_0 — радиус частицы.

Если ферромагнитная частица находится в капле с радиусом r , то скорость движения капли к полюсному наконечнику в данной точке поля будет по порядку величины равна U_H с выражением:

$$U_H = \frac{0,222 r_0^3 (AB - C)}{r \eta (z + B)^2}, \quad (9)$$

где η — вязкость нефти.

Допустим, что в капле диаметром 20 μ находится частица ферромагнитной окиси железа диаметром 2 μ на расстоянии 50 μ от лезвия. Вязкость нефти равна 100 сантиуазам, напряженность поля определяется уравнением (2). Тогда $U_H \approx 700$ μ /сек. Количество окиси железа в этом случае составит 0,004 г/1 мл воды.

Помимо деэмульсации нефти на промыслах этот способ может оказаться эффективным при «сушке» нефти на нефтеперерабатывающих заводах. Так как поступающая на заводы нефть содержит не более 2% воды, то количество добавляемой ферромагнитной окиси или закиси железа составит не более 100 г на тонну нефти.

В лабораторных условиях деэмульсация нефти проводилась в магнитном разделителе, выполненном в виде полого медного цилиндра с внутренним диаметром 27 мм длиной 150 мм, обмотанного изолированной проволокой. Число расчетных амперитков катушки составляло 180—200. Внутрь цилиндра засыпались смешанные с мелким гравием (1—2 мм) обрезки мягкой железной проволоки диаметром 2 мм и длиной — 5 мм. При этом 4—5 объемов проволоки смешивались с одним объемом гравия.

Таблица 2

% воды эмульсии	Добавлено реагента % к воде	Скорость про- качки эмуль- сии через разделитель в л/мин	% воды в нефти	Примечание
36	0,05	0,04	Нет	Постоянный ток, при 20° С. Нефть и вода разделены четко
37	0,05	0,07	<0,2	Постоянный ток, при 20° С. Между нефтью и водой небольшой слой сильно обводненной эмульсии
44	0,01	0,03	Нет	Постоянный ток, нефть отделена от воды, температура эмульсии 20° С
46	0,01	0,03	~0,2	Постоянный ток. Между нефтью и водой слой (до 20% от общего количества жидкости) эмульсии, содержащей до 98% воды. Температура эмульсии 5° С

Обезвоживанию подвергалась неоконская эмульсия промысла Косчагил. Эта эмульсия относится к числу очень прочных. Для ее обезвоживания в промысловых условиях дозируется 0,3—0,4% к эмульсии керосинового контакта с последующим прогревом до 75° С и суточным отстаем. Содержание воды в эмульсии определялось после тридцатиминутного отстоя. Частичные данные лабораторного испытания приведены в табл. 2. При температуре выше 25° С Косчагильская эмульсия разрушалась и без добавки реагентов.

При разрушении Байчунаасской эмульсии добавление около 0,6% серноокислого железа к воде давало эффект при температуре эмульсии выше 30° С; добавление хлорного железа приводило к образованию вязкого геля и не давало эффекта. Добавление ферромагнитного порошка при хорошем перемешивании или введение серноокислого закисного железа с последующим введением едкого натра давало неизменный эффект при температурах выше 0° С.

ПРИМЕНЕНИЕ Ф-ШКАЛЫ ДЛЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Ф. И. Довженко

В. Т. Славянский в своей работе [1] излагает графический способ спрямления кривых зависимости вязкости чистых жидкостей от температуры при помощи функциональной шкалы (Ф-шкалы). Этот способ может быть использован для обработки экспериментальных данных, а также позволяет производить экстраполяцию и интерполяцию неизвестных значений вязкости, т. е. имеет большое практическое значение.

В связи с этим мы попытались расширить область применения вышеуказанного способа [2], применив его к двойным жидким смесям, так как с последними чаще всего приходится сталкиваться в лабораторной практике.

Ю. И. Шимаевский и С. Д. Равикович в своей работе [3] уточнили границы применимости этого способа для чистых жидкостей. Они указывают также, что графический способ в виде Ф-шкалы мог бы быть распространен и на растворы.

Для проверки применимости Ф-шкалы к двойным жидким смесям автор исследовал данные, полученные им при изучении вязкости жидких смесей без химического взаимодействия. Кроме того, автором были использованы данные по вязкости жидких смесей с химическим взаимодействием, взятые из литературных источников [4].

В качестве стандартной жидкости был взят изобутиловый спирт, который в температурном интервале от 0 до 150°С обладает большим диапазоном изменения вязкости (от $4 \cdot 10^{-3}$ до $80 \cdot 10^{-3}$ пуаз). В Ф-шкале этого стандартного вещества исследовала большая группа двойных жидких смесей с химическим и без химического взаимодействия компонентов.

Исследование показало, что при этом стандартном веществе спрямлению поддаются линии, изображающие чистые вещества и их смеси без химического взаимодействия, несмотря на то что рассматриваемые компоненты этих смесей отличались своей молекулярной структурой.

Для этого типа смесей зависимость коэффициента вязкости от температуры в Ф-шкале изображается в виде прямых линий, что видно из рис. 1, 2. Такая же зависимость наблюдается для смесей диметиланилин — бензол, этиловый — изобутиловый спирт, хлорформ — этиловый спирт, нитробензол — фенол, бензол — четыреххлористый углерод [2]. Каждому составу смеси соответствует прямая линия, расположенная под определенным углом к оси температур. Установить общую закономерность изменения угла наклона прямых линий в зависимости от концентрации для различных жидких смесей нам не удалось.

Как видно из рис. 1 и 2, ход температурной зависимости коэффициента вязкости жидких смесей такой, как и для чистых жидкостей. Это позволяет сделать предположение, что к этим жидким смесям могут быть применены уравнения, выражающие зависимость вязкости от температуры для чистых веществ.

В тех случаях, когда при том же самом стандартном веществе (изобутиловый спирт) на Ф-шкале рассмотрены жидкие смеси с наличием химического взаимодействия между молекулами компонентов (по классификации Г. М. Панченкова [5]) прямолинейной зависимости не наблюдается. Как видно из рис. 3, 4 зависимость коэффициента вязкости от температуры представляется в виде кривых линий. Аналогичная зависимость наблюдается и для смесей хлораль — третичный амиловый спирт, вода — этиловый спирт [2].

Из этих рисунков видно, что чистые компоненты смеси в Ф-шкале изображаются в виде прямых линий, а их смеси в виде кривых, за исключением хлорфенола, имеющего иной вид температурной зависимости вязкости, чем стандартная жидкость — изобутиловый спирт.

То положение, что смеси с химическим взаимодействием компонентов изображаются в Ф-шкале в виде кривых, а смеси без химического взаимодействия при том же стандартном веществе — в виде прямых линий, позволяет сделать заключение, что классификация изотерм вязкости по Г. М. Панченкову [5] на смеси с химическим взаимодействием и смеси без химического взаимодействия можно производить, пользуясь графическим способом. При этом способе приходится пользоваться только температурным изменением коэффициента вязкости для одной концентрации, в то время как классификация изотерм вязкости по способу Дунстана — Курнакова требует исследования всего интервала концентрации при одной и той же температуре, что отнимает значительно больше времени у экспериментатора.

η в 10^3 пуазов

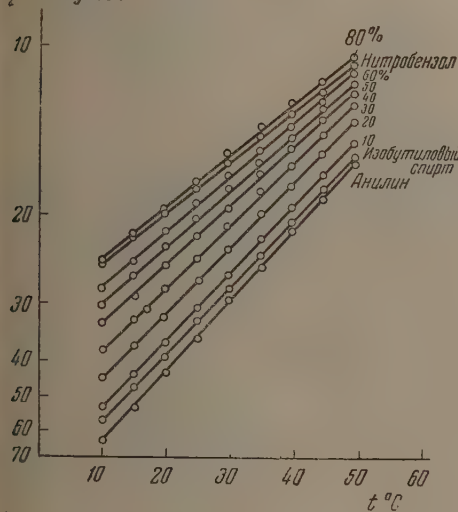


Рис. 1

η в 10^3 пуазов

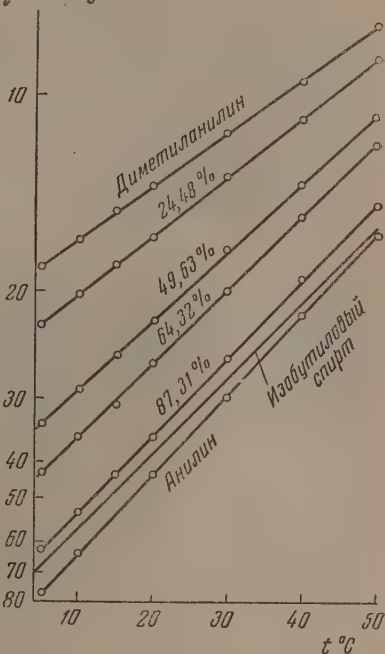


Рис. 2

η в 10^3 пуазов

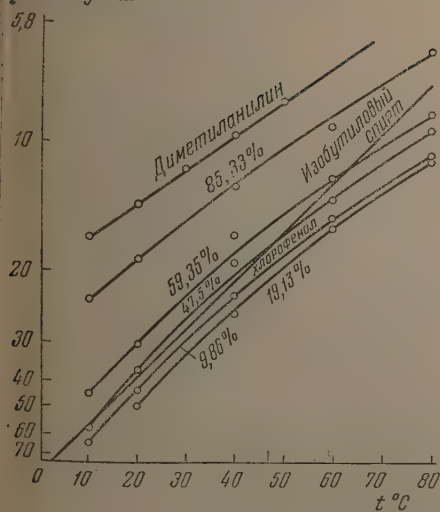


Рис. 3

η в 10^3 пуазов

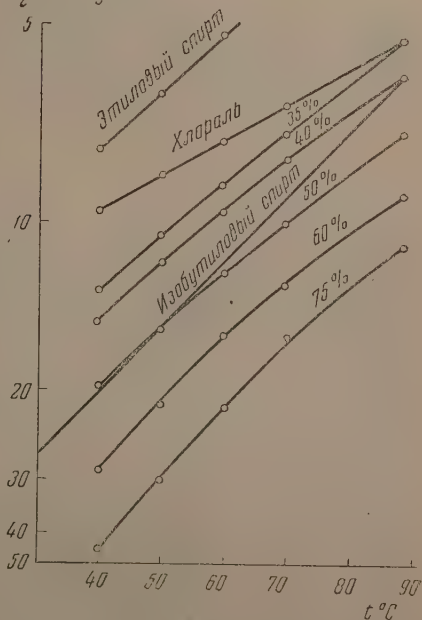


Рис. 4

Исходя из вышеизложенного, можно прийти к следующему заключению.

Ф-шкала, изображающая зависимость вязкости от температуры, может быть распространена и на жидкие смеси. Тот факт, что некоторые жидкости и их смеси имеют одинаковый ход температурной зависимости в Ф-шкале, дает основание предположить, что уравнения, выражающие зависимость вязкости от температуры для чистых жидкостей, могут быть применены и к жидким смесям. При помощи Ф-шкалы удобно производить классификацию изотерм вязкости по Г. М. Панченкову на смеси с химическим и без химического взаимодействия компонентов.

Одесский гидротехнический
институт

Поступило
12.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Славянский, Журн. физ. химии, 27, 1776, 1953.
2. Ф. П. Довженко, Диссертация, Одесса, 1955.
3. Ю. И. Шиманский и С. Д. Равинович, Журн. физ. химии, 29, 48, 1955.
4. Справочник физико-химических величин Технической энциклопедии, тт. 5, 10.
5. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, М. — Л., 1947, стр. 134.

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ И ВЯЗКОСТЬЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Измайлов

В ряде работ по изучению электропроводности растворов электропроводность связывают с вязкостью растворов. В 1905 г. Л. В. Писаржевский [1] описал найденную им зависимость между электропроводностью раствора и вязкостью растворителя.

Позже П. Вальден [2], ссылаясь на работы ряда исследователей, обосновал справедливость правила

$$\lambda^0 \eta = \text{const},$$

где λ^0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, η — вязкость растворителя.

В ряде случаев, особенно для разбавленных растворов, это соотношение, как известно, подтверждается опытом.

Однако, как указывает К. С. Евстропьев [3], это правило, обстоятельно изученное Вальденом, не является строгим — отступления от него весьма многочисленны. Автор работы [3] также указывает, что предложенная Джонсоном [4] зависимости электропроводности от вязкости:

$$\eta_{\infty} \lambda_{\infty}^n = \text{const},$$

где η_{∞} — коэффициент внутреннего трения растворителя, λ_{∞} — предельная эквивалентная электропроводность данного раствора, n — постоянная величина, а также установленные в работах В. Лазарева [5] и Н. Александрова [6] зависимости с конденсированными маслами и полистиролами в виде:

$$\lg \eta = m - n \lg \kappa,$$

где κ — удельное сопротивление, n и m — постоянные, характерные для каждого вещества, являются более строгими. К. С. Евстропьев также указывает, что это уравнение является справедливым и для водных растворов некоторых электролитов.

А. Н. Саханов [7] ввел поправку на вязкость в формулу для электропроводности концентрированных растворов

$$\lambda v^n \frac{\eta_v}{\eta_{\infty}} = \text{const},$$

здесь η_v — вязкость раствора при разведении v , а η_{∞} — вязкость раствора при бесконечном разведении, т. е. вязкость растворителя.

Джонс и Дол [8], О. Я. Самойлов [9, 10] указывают, что не следует отождествлять макроскопическую измеряемую вязкость с вязкостью растворителя вблизи ионов растворенного вещества, от которой в основном и зависит подвижность ионов.

В работах [11—14] также указывается на наличие простой связи между проводимостью и вязкостью жидкости при различных температурах. Глестон [14] считает, что зависимость между вязкостью и подвижностью ионов подтверждается влиянием давления на электропроводность электролитов.

Однако, как указывает ряд других авторов [15—17], имеются такие электролиты, где простая зависимость между электропроводностью и вязкостью при различных температурах не соблюдается.

Так, Д. А. Поспехов [15] указывает, что зависимость вязкость — состав в большинстве случаев не сопоставима с зависимостью электропроводность — состав.

М. Усанович [17] полагает, что в системах: азотная кислота — серная кислота и азотная кислота — вода зависимость электропроводности и вязкости от состава совершенно различны, и простой связи между ними нет.

На основании современных представлений о строении вещества все физико-химические свойства его зависят от строения и свойств его частиц, а также от величины и характера сил взаимодействия между ними.

Следовательно, и электропроводность, и вязкость будут определяться состоянием разных видов частиц, участвующих в этих процессах, и энергией связи между этими частями. Величина электропроводности, повидимому, будет определяться в основном размерами заряженных частиц и энергией связи между ними, а также, как уже было показано в работе [18], механизмом проводимости. Величина вязкости будет

определяться энергией связи между теми частицами, из каких данная жидкость образована.

Для выяснения связи между электропроводностью и вязкостью в водных растворах, величины которых определяются состоянием разных видов частиц с разной энергией связи, может оказаться весьма полезным рассмотрение изменения вязкости и электропроводности с температурой. Зависимость вязкости от температуры хорошо известна [49] и вполне укладывается в экспоненциальную зависимость Аррениуса, которая также применима и к электропроводности [18]

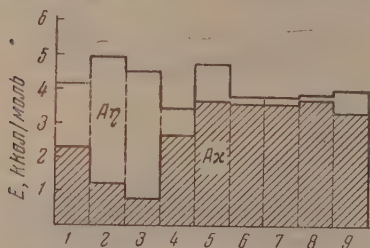


Рис. 1. Значение величин энергий активации вязкого потока и электропроводности, вычисленные из литературных данных для следующих электролитов: 1 — HCl — 1 моль/л [20]; 2 — H_2SO_4 — 1 моль/л [22, 23]; 3 — H_3PO_4 — 1,06 моль/л [24]; 4 — KOH — 3,57 моль/л [21, 22]; 5 — NaOH — 3,76 моль/л [21, 22]; 6 — KCl 1 моль/л [21, 22]; 7 — NaCl — 1 моль/л [20]; 8 — LiCl 1 моль/л [20]; 9 — KBr — 1 моль/л [20]

Как видно на рис. 1, для растворов NaCl , KCl , LiCl величины энергий активации по электропроводности и вязкости почти совпадают. В этих растворах следует предположить, что величины электропроводности и вязкости обуславливаются одними и теми же частицами с одинаковыми силами взаимодействия между ними. Как показано на рис. 2, произведения величин вязкости на электропроводность остаются постоянными с изменением температуры. Для данных растворов правило Вальдена применимо. Для растворов кислот и оснований величины энергии активации вязкости и электропро-

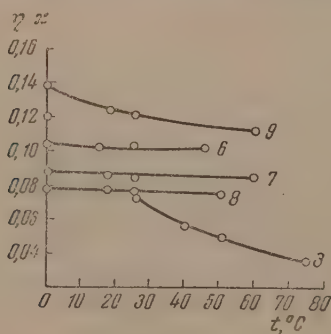


Рис. 2

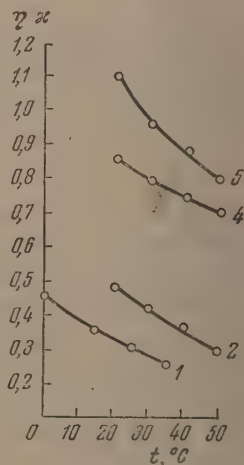


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость произведения $\eta\kappa$ от температуры; 3, 6, 7, 8, 9 — составы электролитов (обозначения см. на рис. 1)

Рис. 3. Зависимость произведения $\eta\kappa$ от температуры. 1, 2, 4, 5 — составы электролитов (обозначения см. на рис. 1)

водности сильно различаются. Это свидетельствует о том, что силы взаимодействия между частицами, а также сами частицы, участвующие в процессах вязкости и электропроводности, различные. Уменьшенные величины энергии активации электропроводности по сравнению с вязкостью объясняются тем [18], что в общем процессе электропровод-

ости участвует наряду с обычным электролитическим механизмом (передвижение ионов гидроксония) прототропный механизм проводимости (за счет перемещения протонов). Как видно на рис. 2, 3, произведение вязкости на электропроводность сильно изменяется с изменением температуры. Это указывает на то, что строение ионов и их агрегатов сильно изменяется с температурой.

Для таких растворов правило Вальдена не соблюдается.

Для растворов КВг небольшое расхождение между энергией активации электропроводности и вязкости объясняется гидролизом соли, который увеличивается с повышением температуры. Поэтому и произведение $\eta\kappa$ не остается постоянной величиной при изменении температуры.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность С. В. Горбачеву за ценные советы и участие в дискуссии по этому вопросу.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
17.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Писаржевский. ЖРХО, 37, 1134, 1905.
2. P. Walden. Das Zeitvermögen der Lösungen, 1, 113—150, 1924.
3. К. С. Евстропьев, Журн. физ. химии 6, 454, 1953.
4. Johnston. Journ. Amer. Chem. Soc., 31, 1010, 1909.
5. В. Лазарев. Журн. техн. физики, 2, 330, 1932.
6. Н. Александров. Журн. техн. физики, 3, 823, 1933.
7. А. Н. Саханов. ЖРХО, 47, 659, 1915.
8. Grinnell Jones, M. Doll. Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 2950, 1920.
9. О. Я. Самойлов, ДАН СССР, 77, № 4, 1951.
0. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 242, 1953.
1. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
2. G. Nevesu, Zs. Elektrochemie, 27, 21, 1921.
3. Е. Я. Горенбейн. Журн. физ. химии, 20, 881, 1946.
4. С. Глестон. Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
5. Д. А. Поспелов, Журн. физ. химии, 22, 59, 1948.
6. Т. Сумарокова, М. Усанович. Журн. общ. химии, 17, 156, 1947.
7. Сборник, посвященный 35-летию научной деятельности Плотникова 1899—1934 гг., Киев, 1934.
8. А. В. Измайлов. Журн. физ. химии, 29, 1725, 1955.
9. J. Frenkel, Phys., 35, 664, 1926; E. N. da C. Andrade. Nature, 125, 309, 1930; A. G. Ward. Trans. Farad. Soc., 33, 88, 1936; М. П. Волорovich, Сборник «Вязкость жидкостей и коллоидных растворов», Изд-во АН СССР, 1944, стр. 18.
20. Техническая энциклопедия. Справочник физических и химических технологических величин, т. 4 и 10, 1930.
21. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин. Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1949.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НАСЫЩАЕМОСТЬ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В. А. Михайлов

В предыдущей статье [1], посвященной теоретическому расчету энергии гидратации ионов, были приведены соотношения, выражающие зависимость диэлектрической постоянной воды от силы электрического поля, окружающего ионы. Ввиду того что задача о диэлектрических постоянных жидкостей в подобных сверхсильных полях представляет самостоятельный интерес и ее значение выходит далеко за пределы круга вопросов, затронутых в упомянутой статье, имеет смысл рассмотреть ее более подробно. Произведенная в недавнее время обработка результатов измерений диэлектрической постоянной воды в сильных полях [2] позволяет оценить надежность выводов, полученных теоретическим путем.

Как известно, теория Дебая не применима к жидким полярным диэлектрикам. Вопрос о несоответствии ее опыту неоднократно обсуждался в литературе, и общее мнение, вероятно, сводится к тому, что причина этого расхождения лежит в неучете теорией Дебая взаимодействия полярных молекул и их ассоциации в конденсированной фазе. Были предложены различные методы учета этих факторов [3, 4].

Однако в случае сильных электрических полей, рассмотрению которого посвящена настоящая статья, роль сил взаимодействия между молекулами уменьшается, и в связи с этим изменяется относительная ориентация молекул жидкости. В очень сильных полях силы межмолекулярного взаимодействия перестают оказывать сколько-нибудь существенное влияние на взаимную ориентацию молекул, и ассоциация, связанная с определенной преобладающей взаимной ориентацией молекул по отношению друг к другу, может нарушиться полностью. Поэтому мы полагаем, что в сверхсильных полях допустимо применение основного уравнения теории Дебая:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n_m \left(\alpha_{\text{деф}} + \mu \frac{L(x)}{F} \right), \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная; n_m — число молекул в единице объема; $\alpha_{\text{деф}}$ — деформационная поляризуемость молекулы, равная сумме электронной и атомной поляризуемости; μ — дипольный момент; $L(x)$ — функция Ланжевена, $x = \mu F / kT$; F — действующее поле.

Сочетая уравнение (1) с соотношением Лорентца $F = E[(\epsilon + 2)/3]$, где E — среднее поле, и замечая, что функция Ланжевена в сильных полях становится практически равной $1 - 1/x$, после ряда преобразований получаем

$$\begin{aligned} \epsilon^2 \left(1 - \frac{4}{3} \pi n_m \alpha_{\text{деф}} \right) + \epsilon \left(1 - \frac{16}{3} \pi n_m \alpha_{\text{деф}} - \frac{4 \pi n_m \mu}{E} \right) - \\ - 2 - \frac{16}{3} \pi n_m \alpha_{\text{деф}} - \frac{8 \pi n_m \mu}{E} + \frac{12 \pi n_m kT}{E^2} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

При достаточно больших E приближенным решением уравнения (2) является

$$\epsilon = \frac{3 + 8 \pi n_m \alpha_{\text{деф}}}{3 - 4 \pi n_m \alpha_{\text{деф}}} + \frac{12 \pi n_m \mu}{3 - 4 \pi n_m \alpha_{\text{деф}}} \frac{1}{E} = \epsilon_{\text{деф}} + \frac{12 \pi n_m \mu}{3 - 4 \pi n_m \alpha_{\text{деф}}} \frac{1}{E}. \quad (3)$$

К аналогичным зависимостям ϵ от силы поля в области сверхсильных полей приводит применение других теорий жидких диэлектриков.* Так, полагая в уравнении Онзагера [5]:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{деф}} + \frac{4/3 \pi n_m (\epsilon_{\text{деф}} + 2) \mu}{E} L(x'), \quad (4)$$

* Следует отметить, что деформационная составляющая диэлектрической постоянной $\epsilon_{\text{деф}}$ часто заменяется квадратом показателя преломления [5]; при этом не принимается во внимание атомная поляризуемость, имеющая в ряде случаев, например, для воды, существенное значение.

функцию Ланжевена $L(x') \approx 1$ ($x' \neq x$), получаем уравнение (3). Теория Кирквуда же приводит к близкому результату [5]; однако распространение ее на область сильных полей без учета изменения взаимной ориентации молекул не является вполне обоснованным.

Поскольку вышеприведенные рассуждения основаны на допущении о полном наложении ассоциации молекул жидкости, уравнения (2) и (3) дают максимально возможные при данной силе поля значения диэлектрической постоянной. В пределах следующего предположения, т. е. для случая весьма сильных полей, эти значения должны фактически совпадать с фактическими величинами.

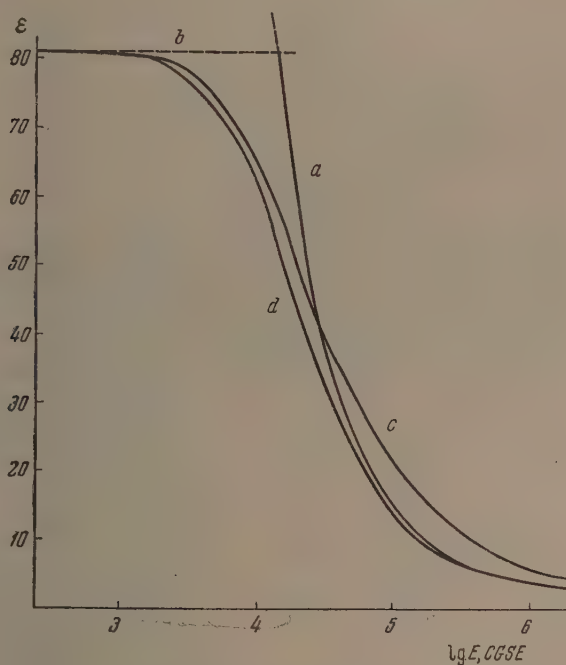


Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной воды от силы поля

Сопоставим полученные уравнения с результатами экстраполяции опытных данных. Измерения диэлектрической насыщенности полярных жидкостей в полях до 6000 В/см были проведены Маллшем [6]. Основываясь на результатах его работ, Грэхэм [2] предложил следующую экстраполяционную формулу для вычисления диэлектрической постоянной в более сильных полях:

$$D = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{деф}}}{[1 + (b/m) E^2]^m} + \epsilon_{\text{деф}}, \quad (5)$$

D — дифференциальная диэлектрическая постоянная; $\bar{\epsilon}$ — обычное значение диэлектрической постоянной в слабых полях; b — экспериментально определяемый коэффициент.

Значение параметра m является до некоторой степени неопределенным, так как в области, доступной эксперименту, уравнение (5) обращается* в

$$D = \bar{\epsilon} (1 - bE^2), \quad (6)$$

зависимое от m . Грэхэм указывает, что m не должно превышать двух и принимает наиболее вероятное значение $m = 1/2$.

* Предполагается, что $\bar{\epsilon} \gg \epsilon_{\text{деф}}$.

Как видно из уравнения (6), величина изменения диэлектрической постоянной при данной силе поля определяется значением коэффициента b . Этот коэффициент, численно характеризующий эффект диэлектрического насыщения, насколько не известно, до сих пор не получил в литературе специального наименования. Мы предлагаем называть его коэффициентом диэлектрической насыщенности и в дальнейшем будем пользоваться этим термином.

Переходя от дифференциальной диэлектрической постоянной D в уравнении (6) к интегральной ϵ , определяемой, как

$$\epsilon = \frac{1}{E} \int_0^E D dE,$$

получаем при $m = 1/2$

$$\epsilon = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{деф}}}{V 2bE} \ln(V 2bE + \sqrt{1 + 2bE^2}) + \epsilon_{\text{деф}} \quad (7)$$

и при $m = 1$

$$\epsilon = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{деф}}}{V bE} \arctg \sqrt{bE} + \epsilon_{\text{деф}}. \quad (8)$$

На рис. 1 и 2 приведены значения ϵ для воды и этилового спирта, рассчитанные по уравнениям (2), (8) и (9) (соответственно кривые a , c , d). Как видно из рисунков, величины, полученные для сильных полей теоретическим расчетом, заключены между результатами экстраполяции опытных данных при $m = 1/2$ и $m = 1$. Поскольку уравнение (2), заведомо, дает несколько завышенные значения, величина $m = 1$ является

более приемлемой. Произведенными нами расчеты показывают, что аналогичное согласование теоретической зависимости с результатами экстраполяции имеет место и для других полярных жидкостей.

Упрощенный вид зависимости ϵ от силы поля, изображенный на рис. 1 совокупностью кривых a и b , был применен В. А. Михайловым и С. И. Дракиным [1] для расчета работы отрыва электрона от иона в водном растворе I'_s . Различие между величинами I_s , получающимися при использовании зависимости a, b , c или d , невелико; таким образом, применение экстраполяционных уравнений (8) и (9) не изменило бы существенным образом результатов работы [1].

Теория Дебая для полей порядка $100\,000 - 200\,000$ В/см приводит к требуемой опытом и описываемой уравнением (6) зависимости диэлектрической постоянной от силы поля. Но в большинстве случаев она не дает даже правильного порядка величины

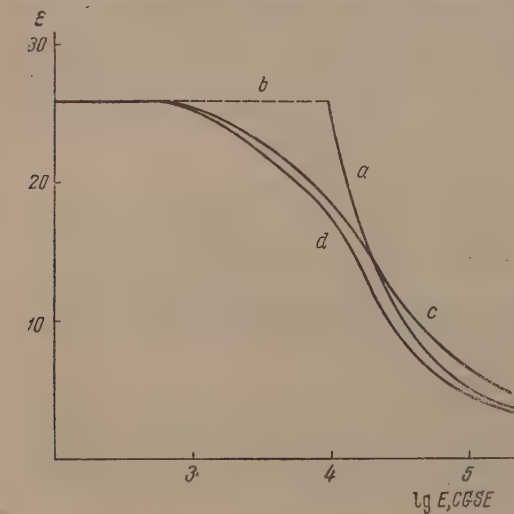


Рис. 2. Зависимость диэлектрической постоянной этилового спирта от силы поля

коэффициента насыщенности b , особенно для сильно ассоциированных жидкостей. Сказанное в равной степени относится к теории Онзагера. Лучшие результаты были получены А. И. Ансельмом [7] при применении теории Кирквуда, тем не менее коэффициенты диэлектрической насыщенности в настоящее время еще не поддаются строгому теоретическому расчету. Однако показанное выше удовлетворительное совпадение рассчитанных и экстраполированных на большие поля значений диэлектрической постоянной позволяет установить связь между коэффициентом диэлектрической насыщенности жидкости и ее молекулярными константами.

Так как в сильных полях уравнение (9) обращается в уравнение

$$\epsilon = \frac{\pi(\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{деф}})}{2VbE} + \epsilon_{\text{деф}}, \quad (10)$$

аналогичное по структуре уравнению (3), то в этих уравнениях можно приравнять коэффициенты при члене $1/E$. После ряда преобразований получаем

$$b = \left[\frac{\bar{\epsilon} - 1}{8n_m \mu} - \frac{\pi \alpha_{\text{деф}}}{6\mu} (\bar{\epsilon} + 2) \right]^2. \quad (11)$$

В таблице найденные на опыте значения коэффициентов насыщаемости некоторых веществ [6,8] сопоставлены с рассчитанными по уравнению (11). Для сравнения приведены также результаты расчета по Дебаю [9] и Онзагера [5] посредством соотношений

$$b = \frac{4\pi (\bar{\epsilon} + 2)^4 n_m^3 \mu^4}{1215 \bar{\epsilon} k^3 T^3} \quad (12)$$

и соответственно

$$b = \frac{\pi (\epsilon_{\text{деф}} + 2)^4 n_m \mu^4}{90 \bar{\epsilon} k^3 T^3}. \quad (13)$$

Необходимые для расчета данные взяты из справочников [10, 11]. Во всех случаях учтена атомная поляризация. Большая часть данных по атомной поляризации заимствована из работы Картрайта и Эррера [12].

Диэлектрические постоянные и коэффициенты диэлектрической насыщаемости полярных жидкостей

	$\bar{\epsilon}$	$b \cdot 10^8$ CGSE			
		экспер. данные	рассчит. по ур-нию (11)	рассчит. по ур-нию (12)	рассчит. по ур-нию (13)
Вода	81,0	1,08	0,96	3500	0,1
Нитробензол	36,4	1,44	1,35	1400	1,0
Глицерин	56,2	1,3	4,0 (2,9)	1300	0,2
Метилловый спирт	33,7	2,3	1,4	90	0,05
Этиловый спирт	25,8	2,16	1,45	30	0,06
n-Пропиловый спирт	22,2	2,7	2,1	14	0,04
n-Бутиловый спирт	19,2	10	2,1	8,2	0,04
n-Амиловый спирт	16,0	6,8	1,6	4,2	0,05
Хлороформ	5,1	0,06	0,07	0,1	0,06
Диэтиловый эфир	4,34	0,08	0,09	0,07	0,04

Из таблицы видно, что предлагаемое уравнение (11), полученное сопоставлением теоретического соотношения (3) с экстраполяционной формулой (9), позволяет правильно оценить величину коэффициента диэлектрической насыщаемости полярных жидкостей, в отличие от уравнений (12) и (13).

Полученные результаты могут быть использованы для расчетов энергии сольватации ионов в неводных растворителях и при рассмотрении межмолекулярного взаимодействия в концентрированных растворах. Они могут также оказаться полезными при рассмотрении вопросов, связанных со строением и емкостью двойного электрического слоя.

Отметим еще, что нарушение ассоциации молекул в достаточно сильных полях должно привести к изменению ряда свойств жидкости, связанных с ассоциацией. В частности, это должно сказаться на давлении пара жидкости и теплоте ее испарения.

Таким образом показано, что распространение теории Дебая на область сверхсильных полей при допущении полного нарушения ассоциации в полярных жидкостях приводит к результатам, согласующимся с результатами экстраполяции опытных данных. Полученные результаты не противоречат теориям Онзагера и Кирквуда.

Предложено уравнение (11), связывающее коэффициент диэлектрической насыщаемости с молекулярными константами.

В заключение автор выражает глубокую благодарность С. И. Дракину за помощь при выполнении этой работы.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
26.1.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Михайлов, С. И. Дракин, Журн. физ. химии, 29, 2133, 1955.
 2. D. C. Grahame, Journ. Chem. Phys., 18, 903, 1950.
 3. P. Debye, Phys. Zs., 36, 100, 1935.
 4. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, 13, 432, 1943.
 5. F. Booth, Journ. Chem. Phys., 19, 391, 1951.
 6. J. Malsch, Phys. Zs., 29, 770, 1928; 30, 837, 1929; 33, 383, 1932.
 7. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, 14, 364, 1944.
 8. F. Kautzsch, Phys. Zs., 29, 105, 1928.
 9. П. Дебай, Полярные молекулы, ГНТИ, М.—Л., 1931.
 10. Справочник химика, т. I, стр. 856—861, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
 11. Landolt-Börnstein, Phys.—chem. Tabellen, II, 1036, 1923; II, 417, 545—516, 1951.
 12. С. Картрайт, Ж. Эррера, Журн. физ. химии, 10, 830, 1936.
-

О ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРОМ СВЯЗЕЙ

Ю. М. Голутвин

Как было показано ранее на примерах окислов и галогенидов переменной валентности [1], теплоты образования кристаллических соединений из одноатомных газообразных элементов, отнесенные к грамм-эквиваленту, удовлетворительно укладываются на прямую линию при их графическом изображении в функции логарифма валентности катиона.

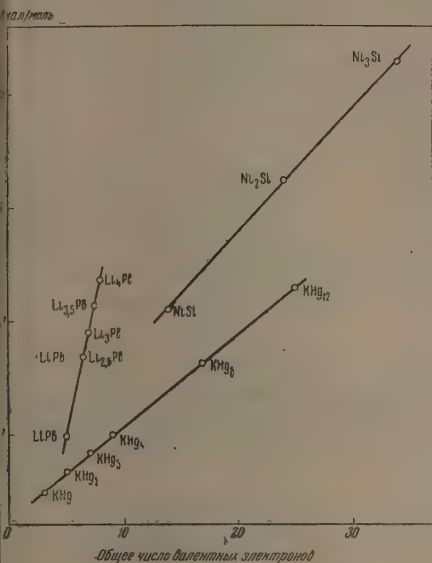


Рис. 1

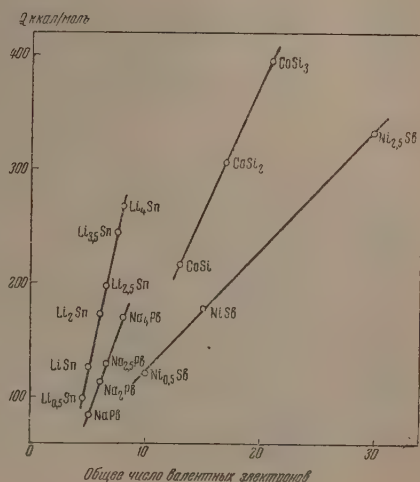


Рис. 2

В рассмотренных рядах окислов и галогенидов с переменной валентностью катиона вариации типа химической связи следует отнести к различным переходам между ионным и ковалентным типами связи. Найденная для указанных соединений зависимость теплот образования, естественно, оказалась не применимой для систем с заметно металлическим характером связей, например, для интерметаллидов, а также карбидов, силицидов, нитридов, фосфидов и т. д., в которых к тому же само установление валентности элементов часто встречает существенные затруднения. Вместе с тем контроль правильности и прогноз теплот образования этих важных для современной техники классов соединений представляет существенный интерес.

Рассмотрение теплот образования кристаллических соединений в бинарных системах с преобладающе металлическим характером связей показало существование линейной зависимости между теплотами образования из одноатомных газообразных элементов и общим числом валентных электронов атомов, составляющих эти соединения.

Таблица и рис. 1—4, построенные по данным термохимических справочников [2—4], поясняют сказанное. Теплоты образования силицидов титана измерены нами ранее [5]. Формулы соединений, приведенных в таблице, рассчитаны на 1 атом одного из компонентов. При подсчете числа валентных электронов для атомов переходных элементов с достраивающимися d -подуровнями, наряду с s -электронами внешней оболочки учитывались также и d -электроны предпоследней оболочки.

Вещество	$-\Delta H_{298}^{*}$	$\Delta H_1^{\text{газ}*}$	$\Delta H_2^{\text{газ}*}$	Q^*	Общее число валентных электронов	Вещество	$-\Delta H_{298}^{*}$	$\Delta H_1^{\text{газ}*}$	$\Delta H_2^{\text{газ}*}$	Q^*	Общее число валентных электронов
Li ₄ Pb	42	37,07	46,34	237	8,0	TiSi ₂	42,9	112	88,04	331	12,0
Li _{3,5} Pb	38	37,07	46,34	214	7,5	TiSi	39,2	112	88,04	239	8,0
Li ₃ Pb	33	37,07	46,34	190	7,0	TiSi _{0,6}	29,4	112	88,04	194	6,4
Li _{2,5} Pb	28,5	37,07	46,34	168	6,5						
LiPb	14,6	37,07	46,34	98,0	5,0						
						CaZn ₁₃	57	46,04	31,19	508	28,0
Ni ₃ Si	35,5	101,61	88,04	428	34,0	CaZn ₅	33	46,04	31,19	235	12,0
Ni ₂ Si	33,6	101,61	88,04	325	24,0	CaZn ₂	22	46,04	31,19	130	6,0
NiSi	20,6	101,61	88,04	210	14,0	CaZn	17,4	46,04	31,19	94,6	4,0
KHg ₁₂	32,83	21,51	14,54	229	25,0	Mn ₄ N	40,5	68,34	85,56	400	33,0
KHg ₈	25,0	21,51	14,54	163	17,0	Mn _{2,5} N	28,9	68,34	85,56	286	22,5
KHg ₄	21,5	21,51	14,54	101	9,0	Mn _{0,17} N	15,7	68,34	85,56	81,3	6,17
KHg ₃	20,0	21,51	14,54	85,1	7,0						
KHg ₂	17,7	21,51	14,54	68,3	5,0						
KHg	11,6	21,51	14,54	47,6	3,0						
						Ni ₃ P	53	101,61	42,2	400	35,0
Li ₄ Sn	47	37,07	72	267	8,0	Ni _{2,5} P	52,5	101,61	42,2	348	30,0
Li _{3,5} Sn	43	37,07	72	245	7,5	Ni ₂ P	44	101,61	42,2	289	25,0
Li _{2,5} Sn	33	37,07	72	198	6,5	Ni _{1,5} P	19,0	101,61	42,2	112	10,0
Li ₂ Sn	27	37,07	72	173	6,0	Ni _{0,33} P	15,7	101,61	42,2	91,0	8,33
LiSn	16,8	37,07	72	126	5,0						
Li _{0,5} Sn	8,55	37,07	72	99,0	4,5						
						Na ₄ Sn	13,5	25,98	72	189	8,0
Na ₄ Pb	20	25,98	46,34	170	8,0	Na ₂ Sn	14,4	25,98	72	138	6,0
Na _{2,5} Pb	17,5	25,98	46,34	129	6,5	Na _{1,33} Sn	12,7	25,98	72	119	5,33
Na ₂ Pb	15,6	25,98	46,34	114	6,0	NaSn	12	25,98	72	110	5,0
NaPb	11,6	25,98	46,34	83,9	5,0	Na _{0,5} Sn	6,0	25,98	72	91,0	4,5
CoSi ₃	25,6	105	88,04	395	210	Al ₃ Fe	27	75,0	96,68	349	17,0
CoSi ₂	24,6	105	88,04	306	170	Al ₂ Fe	20	75,0	96,68	267	14,0
CoSi	24,0	105	88,04	217	130	AlFe	12	75,0	96,68	184	11,0
Ni _{2,5} Sb	18,2	101,61	60,8	333	30,0	LiHg ₃	26,8	37,07	14,54	108	7,0
NiSb	15,6	101,61	60,8	178	15,0	LiHg ₂	24,2	37,07	14,54	90,4	5,0
Ni _{0,5} Sb	8,85	101,61	60,8	120	10,0	LiHg	20,8	37,07	14,54	72,4	3,0
						Fe ₃ P	40	96,68	42,2	372	29,0
						Fe ₂ P	36	96,68	42,2	272	21,0
						FeP	28	96,68	42,2	167	13,0
						Fe _{0,5} P	21	96,68	42,2	112	9,0

* ΔH_{298}° —стандартная теплота образования при 25°C, ккал/моль; $\Delta H_1^{\text{газ}}$ и $\Delta H_2^{\text{газ}}$ —теплоты атомизации компонентов, ккал/г-атом; Q —теплота образования кристаллического вещества из одноатомных газов, ккал/моль ($Q = \Delta H_1^{\text{газ}} + \Delta H_2^{\text{газ}} - \Delta H_{298}^{\circ}$).

1900s



Академия наук СССР
Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Москва

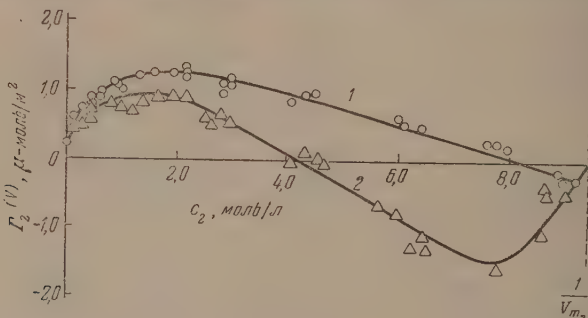
Поступило
3.IV.1956

1. Ю. М. Голутвин, Журн. физ. химии, **30**, 232, 1956.
2. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
3. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, М, 1954 г.
4. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine and I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of N. B. S., № 500, 1952.
5. Ю. М. Голутвин, Журн. физ. химии, **30**, 2607, 1956.

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ТОЛУОЛ — ГЕПТАН НА ОКИСЛЕННОЙ И ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ

А. В. Киселев и В. В. Платова

Исследование адсорбции и хроматографического разделения бинарных смесей ароматических углеводородов (бензола и толуола) с насыщенными углеводородами показало [1], что эти ароматические углеводороды на силикагелях адсорбируются положительно во всей области концентраций, образуя плотные мономолекулярные слои плоско ориентированных молекул [1,2]. Это находится в соответствии с большими энергиями адсорбции на силикагеле ароматических углеводородов, по сравнению с насыщенными с тем же числом атомов углерода, благодаря дополнительному взаимодействию кислотно-основного типа между силикагелем и ароматическими ядрами [3].



Абсолютные изотермы адсорбции толуола из смесей с н-гептаном на: 1 — окисленной и 2 — графитированной саже

В случае активных углей и сажи с окисленной поверхностью бензол из растворов в насыщенных углеводородах адсорбируется положительно также во всей области концентраций. При этом образуется плотный мономолекулярный слой, хотя и при больших концентрациях, чем на силикагеле [1]. Это связано, повидимому, также с проявлением дополнительных взаимодействий кислотно-основного типа ароматических ядер с кислыми поверхностными оксидами углей и сажи.

Интересно было изучить адсорбцию из таких смесей после разрушения поверхностных окислов термической обработкой. На рисунке показаны абсолютные изотермы адсорбции из смесей толуол — н-гептан на ухтинской канальной саже, откачанной при 800° (окисленный образец) и прогретой затем при 1700° в токе водорода (графитированный образец). Поверхности обоих образцов определялись по адсорбции паров азота. Из рисунка видно, что в случае окисленного образца толуол, подобно бензолу [1], адсорбируется положительно почти во всей области концентраций. В случае же графитированного образца положительная адсорбция толуола в области малых концентраций снижается и в среднем интервале концентраций становится отрицательной, достигая больших отрицательных величин.

Исследования теплот адсорбции и теоретические расчеты показывают, что, в отличие от силикагеля, энергия адсорбции на графите для толуола меньше, чем для гептана, что создает условия для положительной адсорбции гептана на графите. Это и наблюдается в широкой области больших концентраций. Положительная адсорбция толуола в области меньших концентраций связана с особенностями адсорбции из растворов — взаимным вытеснением компонентов как в адсорбционном слое, так и в объеме, которое определяется размерами молекул и разностями молекулярных полей в адсорбционном слое и в объеме раствора [1,4]. Для учета этих полей необходимо знать активности растворов. Молекулы ароматических углеводородов занимают на поверхности графита площадь ω_a , меньшую чем молекулы нормальных парафинов с тем же числом атомов углерода. Кроме того, ароматические углеводороды в смеси с насыщенными дают, повидимому, положительные отклонения от закона Рауля. Поэтому, несмотря на меньшую теплоту адсорбции отдельных молекул ароматических угле-

водородов из газовой фазы, в области малых концентраций растворов они вытесняются на поверхность неокисленного графита.

Для дальнейшего исследования этого вопроса необходимо изучить активности и теплоты адсорбции соответствующих растворов.

Академия наук СССР
Институт физической химии и
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
13.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Усп. химии, 25, 705, 1956.
2. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 100, 107, 1955.
3. А. В. Киселев, ДАН, 106, 1046, 1956.
4. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 20, 239, 1946.

ХРОНИКА

К 100-ЛЕТИЮ ПЕРВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В РОССИИ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ
ОТ МОРСКОЙ КОРРОЗИИ

(1856—1956)

Проблема защиты металлов от коррозии в морской воде привлекает внимание отечественных физико-химиков уже второе столетие. К сожалению, первоначальный период истории развития в России электрохимических методов защиты почти неизучен. В литературе [1,2] укоренилось представление, что ученые России в XIX в. будто бы стояли в стороне от решения этой практически важной электрохимической задачи. Попытаемся восстановить, хотя бы частично, одну из интересных, но забытых страниц истории электрохимии в нашей стране.

Возможность применения электрохимических методов защиты стала очевидной еще в первые десятилетия XIX в., вскоре после того, как был раскрыт электрохимический характер коррозионных процессов. В становлении электрохимической теории коррозии большую роль сыграли труды В. В. Петрова (1803), А. И. Шерера (1808), Ф. И. Гизе (1813), [3].

Прежде всего удалось найти причины контактной коррозии — большого зла кораблестроения. Характерно, что в одной из публичных лекций физико-химического курса академика Шерера (Петербург, 1823), в которой шла речь «об электричестве через прикосновение (*Electricité par contact*)», отмечалось, что «уже с давних времен известно явление, случающееся при обивке кораблей медью при посредстве железных гвоздей; причем необыкновенному повреждению от ржавчины подвергается железо, будучи в прикосновении с медью и окружающей влажностью; здесь происходит некоторый особенный процесс (*procédé électrochimique*)» [4].

Тогда же талантливый химик С. П. Власов (1789—1821) изучал вопрос о защите железа в условиях контакта с медью. Работа велась по поручению адмиралтейства, которое было заинтересовано в выяснении того, почему на группе кораблей, вернувшихся в Кронштадт из пятилетнего плавания, оказалось, что железные гвозди медной обивки, сверх всякого ожидания, остались невредимыми. Выполненный С. П. Власовым химический анализ, показал, «что эти гвозди с поверхности обуглены (*carbonisé*)». Затем он заявился «приготовлением особенных железных гвоздей». Это было достигнуто путем быстрого погружения накалившихся докрасна гвоздей обычного состава в холодное конопляное масло. При такой обработке, по мнению С. П. Власова, «железо поверхность своей удобно соединится с углеродом, в масле находящемся». Далее им было установлено, что полученное покрытие «действительно предохраняет металл от ржавчины и даже действия кислот. Желательно только, чтобы гвозди сии не лишались своей непроницаемой крышки» (1820) [5].

Как мы видим, внимание С. П. Власова было сосредоточено на получении поверхностного слоя, коррозионностойкого не только в морской воде, но и в кислотах. Следует напомнить, что учителями С. П. Власова являлись академики В. В. Петров и А. И. Шерер. Положительная оценка исследований С. П. Власова была дана видным инженером В. В. Любарским (1785—1852), который и описал их (1821) в обзоре «О некоторых открытиях в науке» [5]*.

Очередной задачей электрохимии являлась защита меди от разрушения в морской воде, так как приходилось менять обшивку кораблей через каждые 3—4 года. Выполняя поручение адмиралтейства Англии, Г. Деви [6] удалось решить этот вопрос путем применения протекторов (1824). О сущности и дальнейшей судьбе открытия Деви петербургский «Морской сборник» писал [7]: «Один химик после многих опытов предложил так называемые «протекторы», состоящие из смеси железа и цинка, которые в виде толстых продолговатых, закругленных на концах пластин, прикреплялись в различ-

* Работы [4,5], ранее неизвестные историкам химии, обнаружены мною в редком издании эпохи декабристов. Указанный журнал являлся проводником идеологии декабристов. Освещение вопроса о сотрудничестве видных русских физико-химиков с декабристами далеко выходит за рамки настоящей статьи. Напомним только, что Н. А. Бестужев (1791—1855) также являлся знатоком морской техники и электрофизики.

ных частях подводной части, сверх медной обшивки; но это средство оказалось хуже самой болезни, потому что медная обшивка принимала гальваническое действие и как нельзя скорее покрывалась наростами, и потому «протекторы», введенные в употребление в 1826 г., в 1828 г. были совершенно уничтожены». Столь быстрый отказ от использования способа Деви обусловлен тем, что благодаря катодной защите прекращалось поступление в раствор ионов меди, обладающих токсическим действием. А ведь именно с целью защиты от морских организмов и была введена медная обшивка кораблей еще в середине XVIII в.

После того как в кораблестроении нашло применение листовое железо, вопрос о подводной коррозии, особенно на границе железо/медь, стал еще более серьезным. По этому поводу «Морской сборник» писал [7]: «медь всегда будет производить разрушительное действие на железо... ибо гальванический ток, хотя действует и медленно, но действие его всегда бывает верно. В этом заключается физический закон; соленая вода с железом в присутствии меди хотя не образует такой сильной разрушительной батареи как серная кислота и цинк, но является достаточно сильной, чтобы разрушить железо». Коррозионные разрушения были столь велики, что в 1847 г. английский адмиралтейство решило временно отказаться от строительства железных судов [8].

Итак, совершенно очевидно, что еще в первую четверть XIX в. электрохимия была вынуждена выйти из стен лабораторий на морские просторы. Объектом изучения стали не только вольтовые столбы и явления электролиза, но и гигантские многоэлектродные системы. Когда в 50—60-х годах прошлого века началось строительство броненосных кораблей и из-за огромных коррозионных разрушений реласался вопрос быть или не быть новому, закованному в броню флоту, к исследованиям по защите металла от коррозии были привлечены виднейшие ученые мира — такие, как М. Фарадей — в Англии; А. С. Беккерель — во Франции; Э. Х. Ленц (1804—1885) и Б. С. Якоби (1801—1874) — в России. Научная и техническая периодика тех времен запестрела сообщениями о мерах борьбы с коррозией. Значительный интерес представляют публикации «Морского сборника», издававшегося с 1848 г. Морским ученым комитетом. В одном из цитированных выше его отрывков (1863) мы впервые в русской технической литературе встречаем термин «протектор». Это не простая случайность. В середине XIX в. с большим вниманием относились к проблемам электрохимической защиты. Можно считать, что именно с этого времени начинается новый период истории учения о коррозии. Какие же исследования вели русские коррозионисты? Ответ на поставленный вопрос позволяют найти недавно опубликованные архивные документы [9].

Начало систематических исследований по электрохимической защите металлов в России связано с событиями Крымской войны 1853—1856 гг.

На Кронштадтском рейде под руководством академика Б. С. Якоби в 1854—1855 гг. были установлены сотни мин. Минные поля Балтики заставили отступить англо-французскую эскадру. Далее оказалось, что большинство мин сильно пострадало от гальваноокисления: их медные корпусы («котлы») находились в контакте с железными стержнями. Об этом сообщалось в секретном донесении [10] адмирала Ф. П. Литке (21/XI—1855). В результате изысканий Б. С. Якоби и его сотрудников были предложены новые материалы для корпусов мин: луженое котельное железо (предложение И. Роткова) и железо с цинковыми протекторами. Б. С. Якоби писал 11/XI—1856: «полезно было бы приделывать к железному котлу посредством припайки или другим способом куски цинка, так как он убеждался из опытов, что в воде луженое и нелуженое железо, вследствие гальванического действия цинка предохраняется долгое время от ржавчины» [11].

Дальнейшие испытания велись Морским ученым комитетом, который решил [11]: «оба котла, то есть один луженого железа и другой точно такой нелуженого, с приделанными к нему кусками цинка, положить на полгода в ванну, наполненную соленою водою, подобно морской, переменяя эту воду один раз в месяц».

Вопрос о составе электролита реласал академик Э. Х. Ленц. Он предложил раствор поваренной соли с концентрацией около 4% (1 ф. 15 з. соли на ведро воды). Видимо, Э. Х. Ленц руководствовался данными о солёности вод океана. Как известно, еще в самом начале своей научной деятельности (1823—1826) им были выполнены точные измерения солёности тихоокеанских вод, и впервые установлен максимум содержания солей [12]. Тридцать лет спустя они вновь возвращается к этой проблеме. В статье «Содержание солей в морской воде» (1857) Э. Х. Ленц призывает ученых и офицеров русского флота к исследованию химического состава солевой массы океанов и морей [13]. В том же году он избирается чл.-корр. Морского ученого комитета и, как мы видим, участвует в проведении ответственных коррозионных испытаний. Концентрация электролита, избранная для проведения опыта, соответствует максимуму солёности океанских вод. И теперь нередко при коррозионных исследованиях применяют вместо морской воды раствор хлористого натрия подобной концентрации. Таким образом, к числу многих заслуг Э. Х. Ленца перед наукой следует присоединить его роль в научной разработке методики коррозионных испытаний.

К августу 1857 г. подготовительные работы были закончены. В отчете о результате опытов, продолжавшихся с начала августа 1857 г. по февраль 1858 г., сообщается, что луженый корпус покрывался значительной ржавчиной, а железный, защищенный цинковыми протекторами, прокорродировал гораздо слабее, причем железо покрылось осадком, «образующимся, вероятно, от разложения цинка. Осадок этот отделялся

довольно легко и железо, под ним находящееся, почти чисто» [14]. Таким образом, испытания показали полную непригодность оловянных покрытий для службы в морской воде и, наоборот, подтвердили достоинства цинка как протектора. Но так как цинк не обеспечил полной защиты от ржавления, то рекомендовалось сравнить эффективность действия протекторов с поведением оцинкованного железа (предложение адмирала Ф. П. Врангеля).

Отчет об испытаниях был передан в Комитет о минах. Б. С. Якоби предписано (13/III—1858) немедленно осмотреть мины. Его мнение о результатах испытаний изложено в письме к адмиралу Ф. П. Литке (15/III—1858) [14].

Во-первых, Б. С. Якоби отмечает, что цинковый протектор превосходно сохранил железо, а незначительная ржавчина образовалась, как он «заранее предполагал, именно там, где оловянный припой расплылся и остался прилипшим», его следует удалять, а место спайки покрывать масляной краской.

Во-вторых, Б. С. Якоби указывает, что предлагая применить протекторы (1856), он «имел в виду воду Балтийского и Черного морей, содержащих в себе, первая 0,66% соли, а вторая — 2,16%, но не Атлантического и Тихого океанов или Полярных морей: тогда как при опыте... почли за нужное употреблять воду, в которой было растворено около 4% соли».

При таких обстоятельствах следовало бы, может быть, приделать куски цинка несколько больших размеров или в большем числе, но весьма вероятно, что даже медный котел не остался бы без повреждений в 4%-ном соленом растворе...

Из замечаний Б. С. Якоби видно, что он являлся убежденным сторонником применения протекторной защиты. Его указания основаны на богатейшем личном опыте конструирования, исследования и расчета гальванических цепей (см. работы 1835—1850 гг.) [15]. Б. С. Якоби были учтены основные факторы, обеспечивающие нормальную работу протекторов: роль относительной величины поверхности и числа протекторов, необходимость хорошего контакта с конструкцией, влияние концентрации соли. Совершенно правильны его соображения о том, что в воде океанов коррозия протекает более интенсивно, чем в морской.

Обращает на себя внимание также тот факт, что Б. С. Якоби в своем предложении 1856 г. вел расчет протекторов, ориентируясь на воды Балтики (точнее, на Финский залив, как это видно из приведенной им величины солёности) и Черного моря, т. е. тех районов где происходили основные события Крымской войны. В этом проявилась характерная черта его деятельности как инженера — тщательный учет конкретных условий.

Следует заметить, что, насколько позволяют судить документы, Б. С. Якоби в 1857—1858 гг. был лишен возможности руководить опытами, проводившимися Ученым комитетом при участии Э. Х. Ленца. В замечаниях Б. С. Якоби (1858) сквозит недовольство тем, что его рекомендации (1856) не были соблюдены. Здесь, в частности, интересно сопоставить различные мнения о составе электролита. В принципе, Э. Х. Ленц подошел к этому вопросу правильно. Однако Б. С. Якоби также прав в том отношении, что настаивал на приближении режима испытаний к реальным условиям. В дальнейшем ходе опытов точка зрения Б. С. Якоби восторжествовала *.

Началась вторая серия опытов: сравнение эффективности цинка как протектора с защитным действием цинкового покрытия. Цинкование производилось Кронштадтской «гальванопластической и цинковой мастерской», которая уже в 60-х годах получила всемирную известность благодаря замечательным открытиям ее руководителя И. М. Федоровского. По указаниям Б. С. Якоби конструктивные ошибки в монтаже протекторов были устранены. Было также решено провести испытания не в искусственной соленой воде, а в морской [17]. Опыты велись летом 1858 г. в Ревеле (Таллине) под руководством военного инженера А. Н. Вансовича (1815—1892), видного специалиста по техническому применению электрохимии.

В его отчете записано: «Относительно отыскания способа предохранения металлического корпуса от разрушительного влияния морской воды — найдено, что цинковые напайки довольно удовлетворительно сохраняют железные части; также найдено, что окраска зеленым кроном очень хороша...» [18].

Тогда же в Балтийском море велись обширные исследования других конструкций мин. Благодаря сильному коррозионному разрушению железа в местах контакта с медью, Комитет о минах предложил «железные крепления... снабдить цинковыми напайками или по всей поверхности оцинковать».

Таким образом в 1858 г. проводился целый комплекс коррозионных испытаний. Проверялось действие протекторов, металлических и лакокрасочных покрытий. При чем сочли полезным применить в некоторых случаях комбинированную защиту.

Благодаря тому, что результаты опытов с протекторами в искусственной соленой воде (1857—1858 гг.) оказались несходными с теми, которые получились при подобных

* Проведенный мною анализ содержания документов частично раскрывает одну из малозученных сторон деятельности Б. С. Якоби как электрохимика-коррозиониста. В материалы для биографии Б. С. Якоби [16] необходимо внести соответствующие дополнения. В частности, указатель: «11 ноября 1856 г. предложение применить протекторную защиту мин (Рапорт адм. Ф. П. Врангелю за № 163)» [14].

же испытаниях в морской воде (1858), Комитет рекомендовал продолжить исследования непосредственно в море, в условиях эксплуатации, что и было осуществлено на Ревельском рейде (1859) [19].

Если проследить общий ход развития исследований, то перед нами раскрывается тщательно продуманная система. С замечательной последовательностью применяются различные методы коррозионных испытаний: 1) предварительные исследования образцов металла (Б. С. Якоби, 1856); 2) испытания металлических корпусов в искусственных условиях — в растворе соли (Э. Х. Ленц, 1857—1858 гг.) и в морской воде (А. Н. Вансович, 1858); 3) натурные испытания (1859).

Результаты исследований, выполненных коллективом выдающихся ученых, инженеров и их сотрудников, были использованы не только в минном деле, они нашли применение и во многих других случаях защиты от морской коррозии.

Чтобы в должной мере оценить описанные выше исследования, необходимо сделать некоторые сопоставления.

«Морской сборник» сообщал не только о работах русских специалистов, но и широко информировал об успехах зарубежной науки и техники своего времени. В нем встречаются сведения об исследованиях в области борьбы с коррозией виднейших электрохимиков Западной Европы — Г. Деви, М. Фарадея, А. С. Беккереля и др. Работы первого из них общеизвестны, но немногие знают, что М. Фарадей считался также крупнейшим авторитетом по защите от морской коррозии. По поручению Британского общества им велись в продолжение 25—30 лет испытания способов предохранения железа от гальванического действия меди. Известно, что М. Фарадей консультировал по вопросам гальванокоррозии строителей «Левиафана» (1853—1859) — крупнейшего корабля английского флота [20].

В 60-х годах XIX в. видный инженер Грентам, говоря о достижениях Англии в решении проблемы обшивки железных судов медью, вместе с тем отметил их основной недостаток — легкую пробиваемость. По признанию Грентама: «из большого числа железных судов, сопровождавших английский флот в Балтийское море во время войны с Россией, лишь немногие обшивались без пробоя в подводной части» [20].

Петербургский Морской ученый комитет чрезвычайно внимательно следил за ходом зарубежных коррозионных изысканий. В качестве интересного примера можно привести решение Комитета (1864) о необходимости рассмотрения мемуара французского академика А. С. Беккереля о предохранении от ржавчины броненосных судов [21]. Помимо использования литературных источников, Комитет получал информацию от русских специалистов, аккредитованных в различных странах. Так, например, военно-морским представителем в Англии и Франции в 60-х годах был адмирал Г. И. Бутаков (1820—1882). В одном из сообщений (1863) об очередных неудачах новых составов для защиты от ржавления, он приходит к такому заключению: «Все это показывает, что весь вопрос еще в детстве» [22].

Большие надежды возлагались на цинк, который давно уже применялся в технике защитных покрытий (1742, Мелусп). Роль цинка как анода стала понятной еще на заре развития электрохимии. Оценивая перспективы использования цинка в кораблестроении, «Морской сборник» в 1851 г. указывал, что этому металлу «вскоре.. отдадут преимущество перед медью, свинцом, жстью» [23]. Однако многие авторы доказывали, что цинковые покрытия неразумно употреблять в морской воде. Идея Г. Деви об использовании цинка в качестве протектора для защиты меди была дискредитирована на долгие годы, благодаря известным обстоятельствам. Хотя в 30—40-х годах XIX в. и появился ряд важных публикаций об анодном поведении цинка, но среди них нам не удалось найти исследования системы цинк (морская вода) железо. Здесь я имею в виду цинковый протектор в собственном смысле слова.

Из всего сказанного следует, что исследование, предпринятое в 1856 г. по инициативе Б. С. Якоби, явилось новым словом в науке о коррозии. Бесспорным подтверждением этого положения служит и сам ход развития опытов (1856—1859), в проведении которых участвовали крупнейшие знатоки моря, техники и электрохимии. Новаторский характер их работы проявился также в последовательной смене методических исканий и дискуссии по ряду вопросов (ср., например, мнения Э. Х. Ленца и Б. С. Якоби о составе коррозионной среды). Исследования по защите мин от коррозионных разрушений позволили накопить ценный опыт для решения еще более сложных задач, вскоре возникших перед отечественными электрохимиками в связи с началом строительства в 60-х годах броненосных кораблей русского флота. Насущные потребности прогрессивного развития русской техники явились главной движущей силой творчества электрохимиков-коррозионистов. Однако многие их замечательные начинания часто не только не получали должной поддержки, но и сознательно глушились сверху.

Рассмотренные нами работы ряда электрохимиков представляют не только исторический интерес. Прежде всего следует заметить, что и в наши дни продолжают существовать противоречивые мнения о целесообразности применения цинковых покрытий и протекторов в тех или иных конкретных случаях. В современной литературе встречаются взаимно исключающие рекомендации. Так, например, по вопросу о рациональности использования цинковых покрытий в условиях моря одни авторы [1] рекомендуют их, а другие [24] — нет. Очевидно, что задача всестороннего изучения теории и практики методов защиты попрежнему стоит перед электрохимией, которая нередко не в состоянии предусмотреть все особенности поведения разнообразных гете-

рогенных систем в изменчивых и сложных условиях действительности. В этом отношении может оказаться полезным использование фактического материала, накопленного за столетие. Одним из таких ценных источников является «Морской сборник». Как справедливо отмечает одна из военных энциклопедий [25] (1888), «Морским сборником» интересовались не одни только моряки, но и все образованное русское общество различных профессий...» Приходится сожалеть, что редакция библиографического указателя [26] не заметила этого важного источника по истории техники. Из числа советских электрохимиков впервые обратил внимание на значение работ по коррозии, опубликованных в сборнике, Н. А. Изгарышев [27].

Нас отделяет столетие от того времени, когда были проложены первые тропы к решению проблемы морской коррозии. Славный труд русских ученых и инженеров — пионеров борьбы с электрохимической коррозией, посвященный интересам обороны Родины, не будет забыт советскими электрохимиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Проблемы морской коррозии», сб. статей под ред. Г. В. Акимова, Изд-во АН СССР, М., 1951.
2. «Коррозия металлов», Электрохимическая защита подземных и морских сооружений от коррозии, сб. статей под ред. Г. В. Акимова, И. Л. Розенфельда, ИИЛ, М., 1953.
3. Н. В. Мартинелл, Журн. физ. химии, 29, 2261, 1955.
4. А. И. Шерер, Лекции физико-химического курса, в журн. «Соревнователь просвещения», СПб, часть 25, стр. 321, 1824.
5. В. Л ю б а р с к и й, Некоторые из открытий Власова, Соревнователь просвещения, часть 16, стр. 236—237, 1821.
6. Н. Д а в у, Phil. Trans. Roy. Soc., 114, 151, 1824.
7. «Морской сборник», Изд. Морского ученого комитета, СПб, № 6, заграничная морск. хроника, стр. 38, 1863 (при дальнейших ссылках: «Морск. сб.»).
8. «Морск. сб.», № 4, неофициальный отд., стр. 43, 1867.
9. Развитие минного оружия в русском флоте, Документы, под ред. А. А. Самарова и Ф. А. Петрова, М., 1951 (при дальнейших ссылках: «Разв. мин., 1951»).
10. М. И. Р а д о в с к и й, Борис Семенович Якоби, ГЭИ, Л.—М., 1953, стр. 179.
11. «Разв. мин., 1951», документ № 52, стр. 131—132.
12. Э. Х. Л е н ц, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1950.
13. «Морск. сб.», № 1, неофициальный отд., стр. 74—109, 1857.
14. «Разв. мин., 1951», Документ № 53, стр. 133.
15. А. Н. Ф р у м к и н, А. Д. О б р у ч е в а, Электричество, № 2, 71, 1953.
16. Комиссия по истории физ.-мат. наук АН СССР, Борис Семенович Якоби, Библиографич. указатель, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1953, стр. 245.
17. «Разв. мин., 1951», документ № 54, стр. 133—134.
18. «Разв. мин., 1951», документ № 55, стр. 134—139.
19. «Морск. сб.», № 3, офиц. отд., стр. 146—147, 1860.
20. «Морск. сб.», № 7, неофициальный отд., стр. 220—221, 198, 1869.
21. «Морск. сб.», № 7, офиц. отд., стр. 30, 1865.
22. «Морск. сб.», № 8, офиц. отд., стр. 244—147, 1860.
23. «Морск. сб.», № 4, смесь, стр. 347, 1851.
24. «Коррозия металлов», сб. статей под ред. В. В. Скорчелетти, т. II, ГХИ, 1952, стр. 857.
25. Энциклопедия военных и морских наук, т. III, СПб, 1888, стр. 254.
26. Ю. А. М е ж е н к о, Русская техническая периодика (1800—1916), библиограф. указатель, Изд-во АН СССР, 1955.
27. Н. А. И з г а р ы ш е в, Болезни металлов и средства их сохранения, ГИЗ, 1922, стр. 99.

Н. В. Мартинелл

АПРЕЛЬСКОЕ ОБЩЕМОСКОВСКОЕ СОБРАНИЕ ХИМИКОВ

12 апреля 1956 г. открылось Второе общемосковское собрание химиков, созданное Московским отделением Всесоюзного химического общества им. Менделеева.

А. П. М и л о в а н о в (первый заместитель министра химической промышленности) выступил с докладом о задачах химической промышленности в шестой пятилетке.

Докладчик кратко остановился на успехах, достигнутых химической промышленностью в пятой пятилетке, указав при этом, что достигнутый уровень производства недостаточен для полного удовлетворения потребностей как самой химической промышленности, так и других отраслей народного хозяйства.

В соответствии с директивами XX съезда КПСС в шестой пятилетке предусматривается ускорение темпов развития химии и химической промышленности. Увеличение

ловой продукции по министерству предусмотрено в 2,6 раза в 1960 г. по сравнению 1955 г.

В заключение докладчик выразил надежду, что члены Менделеевского общества окажут большую помощь по привлечению инженерно-технического персонала и работников институтов к решению задач, стоящих перед наукой и химической промышленностью.

Е. М. Александрова выступила с небольшим сообщением о работе, проводимой в течение ряда лет кафедрой коллоидной химии МХТИ им. Д. И. Менделеева совместно с НИОПИК им. Ворошилова.

Докладчик сообщила об исследованиях процесса крашения органическими пигментами, не растворимыми в воде, вискозного волокна в массе до прядения. Существенное влияние при этом оказывает различная устойчивость пигментов, неодинаковость дисперсности которых вызывает различие в окраске вискозы. Так, например, золь голубого фталоцианинового дает в одних случаях шелк серого цвета, в других — яр-голубого.

При добавке пигмента-красителя в виде золя образуется коллоидная система, являющаяся термодинамически неустойчивой и коагулирующая под действием различных факторов. В ряде опытов крашение не удавалось вовсе, так как пигмент коагулировал в среде вискозы. Иногда структурирование окрашенной вискозной массы приводило к затвердеванию еще до прядения.

Для внедрения указанного метода в производство нужно было отыскать такие добавки и разработать такую технологию, чтобы прибавление пигмента не вызывало коагуляции системы.

В результате большой работы по подысканию методов стабилизации высокодисперсных золь пигментов был выбран диспергатор НФ, защищающий золь и дающий возможность получить равномерно окрашенное волокно. Диспергатор НФ — широко известное вспомогательное вещество, выпускаемое производством в виде порошка или концентрированного 30%-ного водного раствора.

Этот стабилизатор относится к анионоактивным веществам; он обладает большой поверхностью активности и склонностью к мицеллообразованию и структурообразованию. Стабилизирующее действие подобных веществ основано на образовании поверхностных структур (структурно-механический фактор стабилизации по П. А. Рейндеру). Ионогенные группы стабилизатора не могут обеспечить развитой ионно-оболочкой, так как присутствующие в системе электролиты снижают ζ -потенциал до 10^{-3} V. В подобных условиях золи коагулируют при добавлении тех электролитов, которые или высаливают стабилизатор, или образуют с ним нерастворимые соединения. В ходе работы было проверено действие тех электролитов, которые могли попасть в исследуемую систему в производственных условиях. Следует отметить, что коагуляции золь пигментов проявляются в выпадении осадков, которые легко диспергируют вновь при встряхивании, что опять-таки зависит от свойств стабилизирующего вещества. За коагуляцией можно было наблюдать по изменению оптической плотности золя. Оба золя обладают интенсивной окраской, совершенно маскирующей опалесценцию. Оптическая плотность, легко промерявшаяся на спектрофотометре СФ-4, была прямо пропорциональна концентрации пигмента и в начальном периоде коагуляции не зависела от дисперсности. Поэтому оптическая плотность могла служить мерой весовой концентрации частично коагулированного золя, а следовательно, и мерой воздействия различных электролитов.

Можно в значительной степени повысить устойчивость золь пигментов к электролитам путем введения других поверхностно-активных веществ, не высаливающихся электролитами. Однако не все добавки удовлетворяют требованиям производства; так, например, сильно пенящиеся ОП или выравниватели вряд ли найдут применение, несмотря на их чрезвычайно малую чувствительность к электролитам. Дисперсность золь, определенная при помощи суперцентрифуги и пробирочной центрифуги, лежит в области 10^{-6} см, характерной для высокодисперсных коллоидных систем.

Лабораторные исследования были подтверждены опытами, проведенными в промышленном масштабе. С помощью НИОПИК метод крашения двумя пигментами — голубым фталоцианиновым и алым 2С, уже внедрен в практику на Клинском заводе искусственного волокна.

Н. С. Рассудова (МХТИ) сделала второе сообщение о сигнальных термочувствительных индикаторах.

Термочувствительные индикаторы характеризуются тем, что при определенной температуре, называемой температурой перехода или критической температурой, они изменяют свой цвет. Это и дает возможность применять их для контроля температурам, где применение обычных средств термометрии затруднено или совершенно исключено.

Возможность применения термочувствительных красок для определения температур известна сравнительно давно, однако промышленное применение эти краски получили лишь за последние годы.

Работы по термочувствительным индикаторам в СССР были начаты в предвоенный период, а на кафедре технологии лаков и красок МХТИ им. Д. И. Менделеева они ведутся с 1948 г.

В настоящее время внедрены в производство на Ярославском заводе «Свободный труд» или находятся в стадии внедрения следующие шкалы термоиндикаторов:

- 1) шкала термочувствительных красок для замера температур от 45 до 880° (в состав которой включено 18 образцов термокрасок);
- 2) шкала № 1 сигнальных термочувствительных карандашей для мгновенного замера температур уже нагретой поверхности от 140 до 600°;
- 3) шкала № 2 сигнальных термочувствительных карандашей с узким интервалом для замера температур от 230 до 500°.

Опыт работы показал, что термочувствительные индикаторы могут применяться для определения температуры токоведущих частей, находящихся под высоким напряжением; для контроля нагрева контактов и горячих поверхностей котлов; для тепловых испытаний электрических машин; при термообработке металлов и т. п.

На Ярославском заводе «Свободный труд» производство первых термоиндикаторов уже налажено.

Н. М. Кулешова

СОДЕРЖАНИЕ

Д. Громаков. Методы расчета свойств тройных систем по данным для двойных систем.	2373
И. Каштанов и Н. В. Казанская. К вопросу о механизме ингибиторного действия. II.	2384
Д. Степухович. Равновесия в реакциях присоединения и замещения Н- и CN_2 -радикалов с непредельными и предельными углеводородами.	2387
С. Палатник и А. И. Ландау. Топологическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем и их узловых сечений при помощи правила о соприкасающихся областях разделения. I.	2399
А. Хачкурузов и В. И. Броунштейн. Вычисление термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в Π состоянии. I.	2412
Г. Герци и Л. П. Филиппов. Исследование теплопроводности вблизи критических точек жидких бинарных систем.	2424
Б. Чертков, К. И. Климов и В. Н. Зрелов. Изменения вязкости углеводородных смесей в зависимости от их химического строения.	2428
А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. И. Голубенкова. Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол. I. Исследование резольнов.	2435
Н. Чиоккина. Уравнение для расчета теплоты образования электролитов и теплоты ионизации химических элементов.	2441
Г. Маслов и Ю. Маслов. К методам графического определения теплоемкостей органических соединений.	2444
Ш. Бык и Р. Г. Строителява. Фазовые равновесия в системе фенол—изопропилбензол в присутствии α -метилстирола.	2451
С. Васильев. Кинетика возбуждения молекул электромагнитными и механическими волнами. II. Расчет коэффициента структурного усиления процессов возбуждения электромагнитными волнами молекул, входящих в состав элементарных структурных ансамблей.	2456
А. Бундель. Кислород как активатор цинкосульфидных люминофоров.	2469
В. Антипина и М. Д. Сеницына. Дегидратация этилового спирта при повышенных давлениях.	2478
В. Крылова и Н. И. Кобозев. Магнетохимия активных центров. III. Магнитное исследование фотографического процесса.	2483
И. Розловский. Кинетика темновой реакции хлороводородной смеси. III. Нормальное горение хлороводородных смесей.	2489
Т. Денисов и Н. М. Эмануэль. О механизме катализа стеаратом кобальта в начальный период окисления циклогексана.	2499
Л. Ярым-Агаев и Е. А. Коган. Новый метод определения состава насыщенного пара.	2510
В. Жиленьков. Диэлектрические свойства адсорбированной на силикагеле воды в диапазоне звуковых частот.	2519
С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова. Электровосстановительные процессы на окисленной стали. III. Электровосстановление окислов железа.	2525
А. Реутов, А. Г. Марковская и Р. Е. Мардалейшвили. Кинетика разложения двойных диазониевых солей типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-YSC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ порошком железа.	2533
З. Рогинский и И. И. Третьяков. Исследование адсорбции простых газов на металлических монокристаллах при помощи эмиссионного микроскопа-проектора.	2539
З. Фишер и Б. В. Бокуть. Молекулярные функции распределения двухфазной системы.	2547
П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова и Н. П. Соколова. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением метода меченых атомов. III. Исследование сульфидированного катализатора.	2555
С. Чесалова и Г. К. Боресков. Удельная каталитическая активность металлов. I. Окисление двуокиси серы на платиновых катализаторах.	2560

- С. Г. Энтелис и Н. М. Чирков. Абсорбция хлористого и бромистого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты 2568
- Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов и Е. Н. Еремин. Физико-химия концентрированного озона. I. О синтезе высшей перекиси H_2O_4 при помощи концентрированного озона 2580

Методы и техника физико-химического исследования

- С. И. Папко и Л. А. Николаев. К вопросу об исследовании кинетики реакций струйным методом 2582
- А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов. Обувеличении чувствительности самопишущих электронных потенциометров . . . 2585

Письма в редакцию

- Б. Ф. Ормонт и В. И. Смирнова. О некоторых требованиях к современному рентгеновскому фазовому анализу систем, содержащих фазы переменного состава 2588
- Т. Ф. Иванов. Разрушение водонефтяных эмульсий в неоднородном магнитном поле 2593
- Ф. П. Довженко. Применение Ф-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидких смесей 2596
- А. В. Измайлов. К вопросу о связи между электропроводностью и вязкостью водных растворов сильных электролитов 2599
- В. А. Михайлов. Диэлектрическая насыщенность полярных жидкостей 2602
- Ю. М. Голутвин. О теплотах образования в бинарных системах с металлическим характером связей 2607
- А. В. Киселев и В. В. Платова. Адсорбция смеси толуол — гептан на окисленной и графитированной саже 2610

Хроника

- Н. В. Мартинец. К 100-летию первых исследований в России по электрохимической защите металлов от морской коррозии 2612
- Н. М. Кулешова. Апрельское общемосковское собрание химиков . . . 2616

Т-11730. Подписано к печати 6/XII 1956 г. Печ. л. 21,23+1 вкл. Уч.-изд. л. 22,0
Формат бумаги $70 \times 108^{1/16}$. Бум. л. $7^{3/4}$. Зак. 871. Тираж 4235 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.